

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN  
 AN 135:181411 CA  
 ED Entered STN: 13 Sep 2001  
 TI Manufacture of polycarbonate compositions with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact  
 IN Nanba, Noritsugu; Hachiya, Hiroshi  
 PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08L069-00  
 ICS C08J011-06; C08K005-1515; C08K005-521; C08L051-04; C08L055-02; C08L101-00; C08L069-00; C08L027-12  
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

|      | PATENT NO.    | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE         |
|------|---------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI   | JP 2001226576 | A2   | 20010821 | JP 2000-34031   | 20000210 <-- |
| PRAI | JP 2000-34031 |      | 20000210 |                 |              |

CLASS

| PATENT NO.    | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES  |
|---------------|-------|---|
| JP 2001226576 | ICM   | C08L069-00  |
|               | ICS   | C08J011-06; C08K005-1515; C08K005-521; C08L051-04; C08L055-02; C08L101-00; C08L069-00; C08L027-12 |

AB The compns. comprise (A) a mixture of low-mol.-weight aromatic polycarbonates and

high-mol.-weight aromatic polycarbonates which can be virgin polymers or recycled from optical disks, 50-95, (B) grafted type rubber-reinforced polymers, 5-50, (C) other polymers 0-50 parts, and customary additives, where the aromatic polycarbonates are of minorly branched type polymers at least in 1 component and have phenolic terminal contents of  $\geq 10\%$  based on total terminal groups and alkali metal contents of 20-800 ppb, or/and the B polymers have metal contents of  $< 400$  ppm for improving the impact strength and resistance to hydrolysis. Thus, blending a bisphenol A polycarbonate (Mw 14,500; phenolic terminal content 33%; branching content 0.09 mol%; alkali metal content 65 ppb) 42.5 with a bisphenol A polycarbonate (Mw 25,000; phenolic terminal content 23%, branching content 0.10 mol%; alkali metal content 70 ppb) 42.5, ABS graft resin 10, acrylonitrile-Bu acrylate-styrene copolymer 5; a fireproofing agent 13 and PTFE antidrip agent 0.5 parts gave a blend having the good claimed properties.

ST arom polycarbonate graft ABS blend melt flowability; impact resistance polycarbonate graft ABS blend; hydrolysis impact resistance polycarbonate graft ABS blend; rubber reinforced polymer polycarbonates blend impact resistance; acrylate styrene copolymer polycarbonates graft ABS blend

IT Styrene-butadiene rubber, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(Me methacrylate-grafted; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Fluoropolymers, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(antidrip agent; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Acrylic rubber

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(butadiene-Me methacrylate-styrene, graft; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact

and low-temperature impact)

IT Soybean oil  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (epoxidized, Kapox S 6; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT ABS rubber  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (graft; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Fireproofing agents  
 (manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Epoxides  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Polymer blends  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Polycarbonates, properties  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (minor branched structure-containing; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT Epoxy resins, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (thermal handling improver; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 106677-58-1  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (abs rubber, graft; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 9002-84-0, Teflon 30J  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (antidrip agent; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 31870-48-1, CR 741  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (fireproofing agents; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 9003-54-7, Stylac AS-T 8801 26299-47-8, Stylac AS-T 8704 107080-92-2, Butadienemethyl methacrylate-styrene graft copolymer 149718-92-3, Metablen S 2001  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 24936-68-3, Bisphenol A polycarbonate sru, properties 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic acid copolymer  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (minor branched structure-containing; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

IT 25085-98-7, ERL 4221 156831-22-0, ADK Cizer EP 17

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(thermal handling improver; manufacture of polycarbonate compns. with good melt flowability and resistance to hydrolysis, impact and low-temperature impact)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L3: Entry 67 of 475

File: DWPI

Aug 21, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2001-650890

DERWENT-WEEK: 200220

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polycarbonate resin composition comprising high molecular weight polycarbonate resin, low molecular weight polycarbonate resin, graft rubber resin and other polymer, useful as molding material.

PRIORITY-DATA: 2000JP-0034031 (February 10, 2000)

[Search Selected](#)[Search All](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO   | PUB-DATE        | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC   |
|--|-----------------|----------|-------|------------|
| <input type="checkbox"/> <a href="#">JP 2001226576 A</a> | August 21, 2001 |          | 017   | C08L069/00 |

INT-CL (IPC): [C08 J 11/06](#); [C08 K 5/1515](#); [C08 K 5/521](#); [C08 L 51/04](#); [C08 L 55/02](#); [C08 L 69/00](#); [C08 L 101/00](#); [C08 L 101:00](#) ; [C08 L 69/00](#); [C08 L 51:04](#); [C08 L 27:12](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001226576A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Polycarbonate resin composition comprising (A) aromatic polycarbonate resin composition of aromatic polycarbonate resins, (B) graft copolymer prepared by grafting (b1) one or more monomer(s) to (b2) rubber polymer 5-50 parts by weight and (C) (co)polymer(s) 0-50 parts by weight.

DETAILED DESCRIPTION - Polycarbonate resin composition(I) comprising (A) aromatic polycarbonate resin composition composed of at least (A1) aromatic polycarbonate resin with Mw 13,000-17,000 and (A2) aromatic polycarbonate resin with Mw 22,000-30,000 50-95 parts by weight, (B) graft copolymer prepared by grafting (b1) one or more monomer(s) to (b2) rubber polymer 5-50 parts by weight and (C) (co)polymer(s) 0-50 parts by weight.

(A) is characterized by (1) (A1) and/or (A2) have branched back-bone and (2) 10 % or more terminal ends is blocked with phenolic residue. (I) is composed of (A) containing alkali metal 20-800 ppob (sic) and/or (B)400 ppm or less.

USE - (I) and (II) are useful as molding material for office automation instruments, portable instruments etc.

ADVANTAGE - (I) and (II) have good melt fluidity, good resistance to impact (especially impact at low temperature region) and hydrolysis.

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 04:49:15 JST 06/07/2005

Dictionary: Last updated 10/12/2004 / Priority: 1. Chemistry

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) The aromatic polycarbonate 50 from which at least two kinds of molecular weight, aromatic polycarbonate (a-1) of the weight average molecular weight 13,000-17,000 and aromatic polycarbonate (a-2) of the weight average molecular weight 22,000-30,000, differs - 95 weight sections, (B) The graft gum resin 5 containing the graft polymer obtained by carrying out the graft polymerization of one or more sorts of compounds (b-2) in which this nature polymer of rubber and copolymerization are possible to the nature polymer of rubber (b-1) - 50 weight sections, (C) It consists of mixture 0 of the polymer which consists of one kind or two kinds or more of compounds, and/or these polymers - the 50 weight sections. [ at least one kind of aromatic polycarbonate ] among \*\* (A) aromatic polycarbonate The ratio of the phenol nature end group which has branching structure in a principal chain and is occupied at all the ends is 10% or more. And the polycarbonate composition characterized by the metal content of 20 - 800ppb and/or 2 \*\* (B) rubber reinforced resin having the amount of alkali metal in 1 (\*\* A) aromatic polycarbonate in the range of 400 ppm or less.

[Claim 2] The polycarbonate composition according to claim 1 which blends the (D) flame retarder 0.1 - 30 weight sections and (E) dropping inhibitor 0.01 - 5 weight sections to a total of 100 weight sections of (A), (B), and (C).

[Claim 3] the recycling polycarbonate by which aromatic polycarbonate (a-1) was collected from the manufacture process of an optical disk -- and -- or the polycarbonate composition according to claim 1 to 2 characterized by being a used optical disk.

[Claim 4] The polycarbonate composition according to claim 1 to 3 characterized by a flame retarder (D) being a phosphorus system compound.

[Claim 5] The polycarbonate composition according to claim 1 to 4 characterized by a dropping inhibitor (E) being fluororesin which has fibril organization potency.

[Claim 6] The alicyclic epoxy compound which has one or more epoxy groups in (F) molecule

frame to a total of 100 weight sections of (A), (B), and (C), The polycarbonate composition according to claim 1 to 5 which blends one sort or two sorts or more of epoxy compounds 0.001 chosen from an aliphatic series epoxy compound, an aromatic series epoxy compound, and a heterocyclic epoxy compound - 5 weight sections.

[Claim 7] MI of the constituent measured by 220 degrees C and 10 kg loads is the polycarbonate composition of 30g / 10 min or more according to claim 1 to 6.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polycarbonate composition improved with the low-temperature impact resistance generated when aromatic polycarbonate of low molecular weight is mixed, and the fabricating-operation nature held which was excellent in lowering of hydrolysis-proof.

[0002]

[Description of the Prior Art] Aromatic polycarbonate is known as engineering plastics excellent in thermal resistance, shock resistance, transparency, etc., and is broadly used in many fields. Especially, the alloy of aromatic polycarbonate and graft gum resin, such as ABS plastics, is used useful as a constituent which improved the fabricating-operation nature of aromatic polycarbonate, and improved the thermal resistance of graft gum resin, and is widely used in the household appliance fields, such as OA equipment and a portable device.

[0003] In such a field, since internal parts are arranged densely and it miniaturizes in recent years, a housing configuration is complicated, or product thickness is in the inclination of thinning simultaneously for a cost cut or a weight saving. Moreover, the shock resistance in low temperature is demanded about the portable activity on the outdoors. For the reason, the alloy of aromatic polycarbonate, graft gum resin, etc. which have a high melting fluidity and shock resistance, and are excellent in the shock resistance in low temperature is demanded.

[0004] For the reason, using what has molecular weight low as the aromatic polycarbonate which constitutes the component of an alloy for a melting fluidity for the purpose of improvement, or graft gum resin is proposed. However, although the melting fluidity has improved when aromatic polycarbonate with only low molecular weight is used, there was a problem that shock resistance fell. For the reason, the attempt which improves a melting fluid and shock-proof balance by mixing the thing of low molecular weight and the thing of the amount of Polymer Division as aromatic polycarbonate is made.

[0005] for example, as aromatic polycarbonate in aromatic polycarbonate / ABS alloy [ the constituent with which limiting viscosity uses two kinds of aromatic polycarbonate (0.5 or less and 0.5 or more) in JP,H6-21227,B ] [ moreover, the constituent using two kinds of aromatic

polycarbonate which has relative solution viscosity in the range of 1.18-1.24 and the range of 1.24-1.34 in JP,H6-128436,A ] Furthermore, in JP,H9-194713,A, the constituent with which weight average molecular weight uses aromatic polycarbonate of 2,000-20,000 and 30,000-80,000 is proposed.

[0006] By these methods, since the molecular weight distribution of aromatic polycarbonate can extend, while a melting fluidity improves, shock resistance can also be held. However, in order to satisfy the improvement demand of a melting fluidity in recent years, when aromatic polycarbonate of low molecular weight is used, For example, when the low-molecular-weight aromatic polycarbonate which has weight average molecular weight in the range of 13,000-17,000 was used, the trouble that the shock resistance in the low temperature of the obtained constituent fell existed.

[0007]

[Problem to be solved by the invention] This invention aims at offering the aromatic polycarbonate / graft gum resin alloy which has a melting fluidity, shock-resistant hardness, the outstanding low-temperature shock-resistant hardness, and outstanding hydrolysis-proof nature in view of such a situation.

[0008]

[Means for solving problem] The invention-in-this-application person etc. came research to details in piles about the molecular weight and molecular weight distribution of aromatic polycarbonate, in order to solve this technical problem. As a result, even if weight average molecular weight uses aromatic polycarbonate of 13,000-17,000 as aromatic polycarbonate of low molecular weight [ the amount of branching structures of aromatic polycarbonate, a phenol nature end group ratio, alkali-metal content, and the metal content in rubber reinforced resin / making it the specific range ] The surprising data that the aromatic polycarbonate / graft gum resin alloy which has a melting fluidity, the outstanding shock-resistant hardness, and outstanding low-temperature shock-resistant hardness can be obtained are found out, and this invention is reached.

[0009] [ namely, this invention ] 1.(A) Aromatic polycarbonate 50 from which at least two kinds of molecular weight, aromatic polycarbonate (a-1) of weight average molecular weight 13,000-17,000 and aromatic polycarbonate (a-2) of weight average molecular weight 22,000-30,000, differs - 95 weight sections, (B) The graft gum resin 5 containing the graft polymer obtained by carrying out the graft polymerization of one or more sorts of compounds (b-2) in which this nature polymer of rubber and copolymerization are possible to the nature polymer of rubber (b-1) - 50 weight sections, (C) It consists of mixture 0 of the polymer which consists of one kind or two kinds or more of compounds, and/or these polymers - the 50 weight sections. [ at least one kind of aromatic polycarbonate ] among \*\* (A) aromatic polycarbonate The ratio of the phenol nature end group which has branching structure in a principal chain and is occupied at all the

ends is 10% or more. And the polycarbonate composition characterized by the metal content of 20 - 800ppb and/or 2 \*\* (B) rubber reinforced resin having the amount of alkali metal in 1 (\*\* A) aromatic polycarbonate in the range of 400 ppm or less.

[0010] The polycarbonate composition given in 1. which blends the (D) flame retarder 0.1 - 30 weight sections and (E) dropping inhibitor 0.01 - 5 weight sections to a total of 100 weight sections of 2. (A), (B), and (C).

3. the recycling polycarbonate by which aromatic polycarbonate (a-1) was collected from the manufacture process of an optical disk -- and -- or a polycarbonate composition 1. characterized by being a used optical disk - given in 2.

[0011] 4. Polycarbonate composition 1. characterized by flame retarder (D) being phosphorus system compound - given in 3.

5. Polycarbonate composition 1. characterized by dropping inhibitor (E) being fluororesin which has fibril organization potency - given in 4.

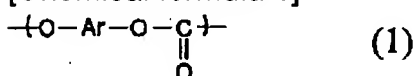
The alicyclic epoxy compound which has one or more epoxy groups in (F) molecule frame to a total of 100 weight sections of 6. (A), (B), and (C), A polycarbonate composition 1. which blends one sort or two sorts or more of epoxy compounds 0.001 chosen from an aliphatic series epoxy compound, an aromatic series epoxy compound, and a heterocyclic epoxy compound - 5 weight sections - given in 5.

[0012] MI of the constituent measured by 7.220 degrees C and 10 kg loads is related with a polycarbonate composition 1. of 30g / 10 min or more - given in 6.

The aromatic polycarbonate resin preferably used as a (A) component of this invention has the principal chain which consists of a repetition unit expressed with the following type.

[0013]

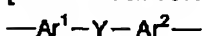
[Chemical formula 1]



(Ar is C5 [ bivalent ] - C200 aromatic-series residue among a formula, for example, it is phenylene, naphthylene, and biphenylene and pyridylene, and, as for them, unsubstituted or the thing which may be replaced or is expressed with the following formula again is mentioned.)

[0014]

[Chemical formula 2]



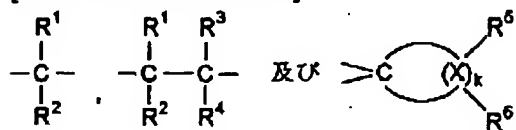
(Ar1 and Ar2 are arylene groups among a formula, respectively.) For example, groups, such as phenylene, naphthylene, biphenylene, and pyridylene, are expressed, it may be replaced and they are unsubstituted, the alkylene group to which Y is expressed with the following type, or a



displacement alkylene group.

[0015]

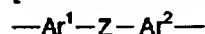
[Chemical formula 3]



the inside of a formula, R1, R2, R3, and R4 -- respectively -- independent -- a hydrogen atom - C1 - a C6 low-grade alkyl group, C5 - C10 cycloalkyl group, C6 - C30 aryl group, Are C7 - C31 aralkyl group, and it may be replaced by the case by a halogen atom, C1 - C10 alkoxy group, and k is the integer of 3-11, and [ R5 and R6 ] About X, it is chosen separately and each independently mutually A hydrogen atom or C1 - a C6 low-grade alkyl group, It is C6 - C30 aryl group, and it may be replaced by the case by a halogen atom, C1 - C10 alkoxy group, and X expresses a carbon atom. You may contain the bivalent aromatic series residue shown by the following formula as a copolymer component again.

[0016]

[Chemical formula 4]

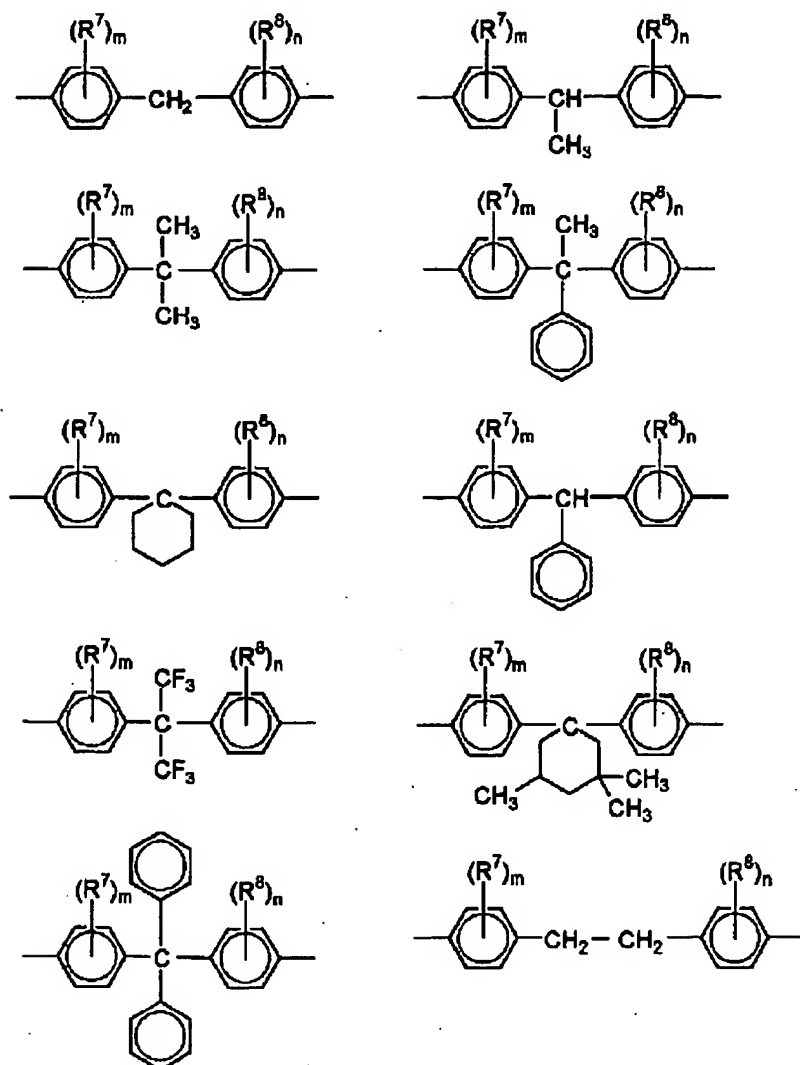


(Ar1 and Ar2 are the same as the above among a formula.) Z is bivalent groups, such as mere binding or -O-, -CO-, -S-, -SO2-, -CO2-, and -CON(R1)- (R1 is the same as the above).

What is expressed with the following type is mentioned as an example of the aromatic series residue of these bivalence.

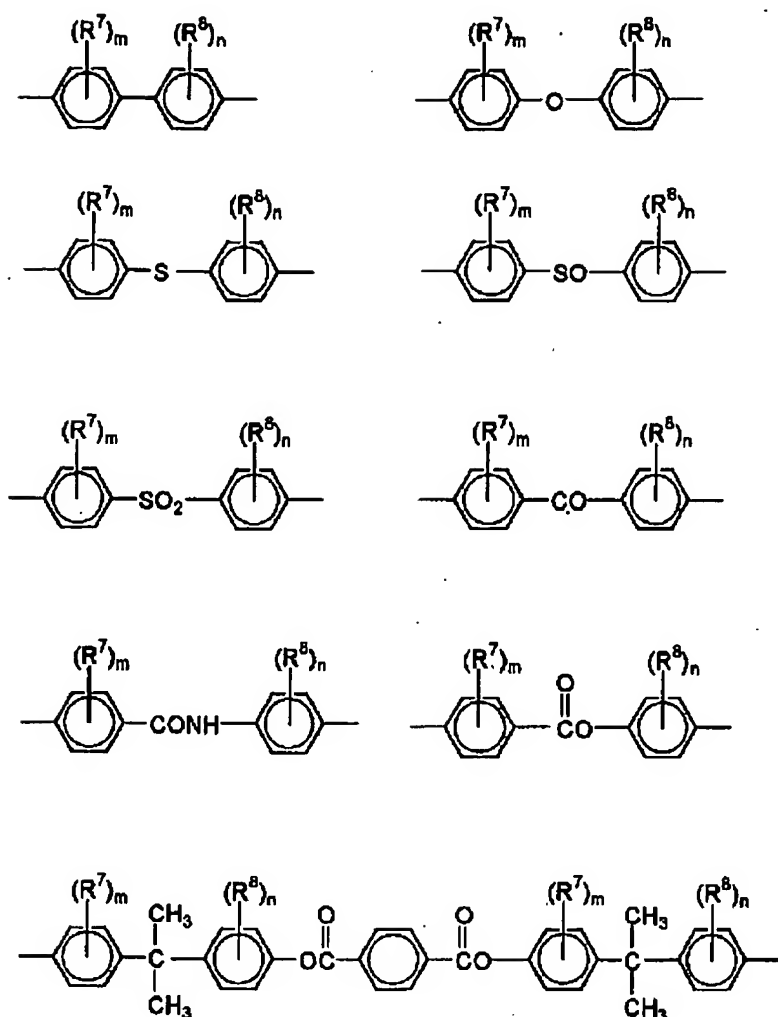
[0017]

[Chemical formula 5]



[0018]

[Chemical formula 6]

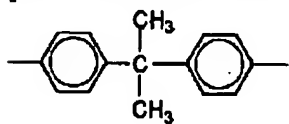


[0019] ( $R^7$  and  $R^8$  are hydrogen, a halogen, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C5 - C10 cycloalkyl group or C6 - C30 aryl group independently among a formula, respectively.) the case where  $m$  and  $n$  are the integers of 1-4, and  $m$  is 2-4 -- every --  $R^7$  the case where it may be the same respectively, or you may differ, and  $n$  is 2-4 -- every --  $R^8$  It may be the same respectively or you may differ.

It is a desirable example which is expressed with the following type especially. the repetition unit which sets to Ar what is especially expressed with the following type -- more than 85 mol % -- what is included is desirable.

[0020]

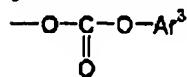
[Chemical formula 7]



[0021] Although the molecular structure in particular of a polymer end is not limited, one or more sorts of end groups chosen from the phenol nature hydroxyl group (hydroxyl), the aryl

carbonate group, and the alkyl carbonate group are combinable. It is expressed with the following type by the aryl carbonate end group, and [0022]

[Chemical formula 8]

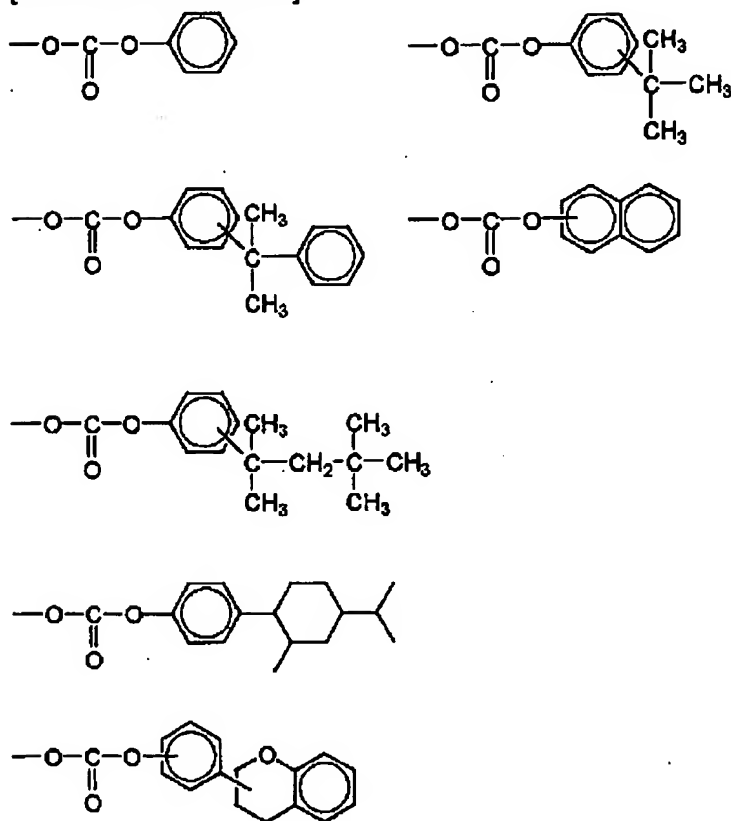


(Ar<sup>3</sup> is }monovalent C6 - C30 aromatic-series residue among a formula, and the ring may be replaced.)

As an example of an aryl carbonate end group, what is expressed with the following type is mentioned, for example.

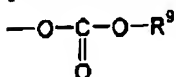
[0023]

[Chemical formula 9]



[0024] An alkyl carbonate end group is expressed with the following type.

[Chemical formula 10]



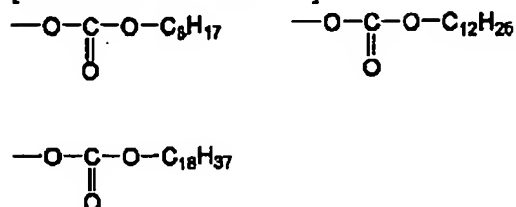
(R<sup>9</sup> expresses the straight chain or branching alkyl group of a carbon number 1-20 among a formula.)

As an example of an alkyl carbonate end group, what is expressed with the following type is

mentioned, for example.

[0025]

[Chemical formula 11]



[0026] In these, a phenol nature hydroxyl group, a phenyl carbonate group, a p-t-buthylphenyl carbonate group, p-cumyl phenyl carbonate, etc. are used preferably. In this invention, in one or more kinds of polycarbonates, it is desirable that the ratio of the phenol nature hydroxyl-group end closed at all the ends is in 10% or more of range, and if the ratio of a phenol nature hydroxyl-group end and other ends is lower than 10%, it is in the inclination for cold shock hardness to fall and is not desirable.

[0027] The measuring method of the amount of phenol nature hydroxyl-group ends was searched for by the NMR method in this invention, although the method of searching for by the method of generally measuring using NMR, the titanium method, and UV or the IR method was known. [ the weight average molecular weight (Mw) of the aromatic polycarbonate used for this invention ] It is required to be aromatic polycarbonate from which at least two kinds of molecular weight, aromatic polycarbonate (a-1) of the range of 13,000-17,000 and aromatic polycarbonate (a-2) of the range of 22,000-30,000, differs. (a-1) is in 13,500-16,000, (a-2) is in the range of 22,000-28,000, more preferably, (a-1) is in 14,000-15,500, and (a-2) is in the range of 22,000-26,000.

[0028] When the molecular weight of (a-1) is smaller than the above-mentioned range, there is an inclination for shock-resistant hardness, low-temperature shock-resistant hardness, and hydrolysis-proof nature to fall. When larger than the above-mentioned range, there is an inclination for low-temperature shock-resistant hardness and hydrolysis-proof nature to fall, there is an inclination for low-temperature shock-resistant hardness and hydrolysis-proof nature to fall if the molecular weight of (a-2) is smaller than the above-mentioned range, there is an inclination for fabricating-operation nature to fall if larger than the above-mentioned range, and it is not desirable.

[0029] Measurement of the weight average molecular weight (Mw) in this invention was performed using GPC, and measurement conditions were based on the following method. A tetrahydrofuran solvent and polystyrene gel were used and it asked using the conversion molecular weight calibration curve by a bottom type from the composition curve of standard mono dispersion polystyrene.

MPC=0.3591MPS1.0388 (MPC is the molecular weight of a polycarbonate and MPS is the

molecular weight of polystyrene.)

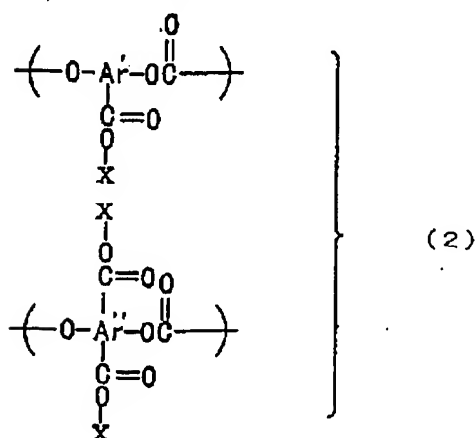
[0030] These polycarbonates can be manufactured by a well-known method. The well-known method of making it specifically react with an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor, For example, the interfacial-polymerization method to which an aromatic dihydroxy compound and a phosgene are made to react under existence of a sodium-hydroxide aqueous solution and a methylene chloride solvent (the phosgene method), an aromatic dihydroxy compound, diphenyl carbonate, and the ester interchange method (a U.S. Pat. No. 5596067 number gazette --) made to react It can manufacture by methods, such as the method (a U.S. Pat. No. 4948871 number gazette, U.S. Pat. No. 5204377 number gazette) of carrying out solid state polymerization of a U.S. Pat. No. 5589664 number gazette and the crystallization carbonate prepolymer.

[0031] Moreover, in this invention, at least one of the aromatic polycarbonate (a-1) used and (a-2) kinds needs to be the polycarbonate which has branching structure to a principal chain. The method of adding as a copolymerization component and manufacturing a multivalent hydroxy compound is shown in for example, a U.S. Pat. No. 4677162 number gazette, a No. 4562242 gazette, Germany JP,3149812,B, etc. The aromatic polycarbonate which has desirable branching structure by this invention is manufactured by the method indicated in the U.S. Pat. No. 5932683 number gazette.

[0032] The amount of the branching structure in the polycarbonate used by this invention is in 0.01 per repetition unit originating in the bivalent aromatic series residue which forms the main chain structure shown in a formula (1) - 0.5mol% of the range, and 0.03 - its 0.3mol% of range are especially desirable. Moreover, especially the aromatic polycarbonate that has the branching structure shown by a bottom type (2) and (3) also in branching structure is desirable. In not including branching structure, fabricating-operation nature falls, and low-temperature shock-resistant hardness and hydrolysis-proof nature also fall.

[0033]

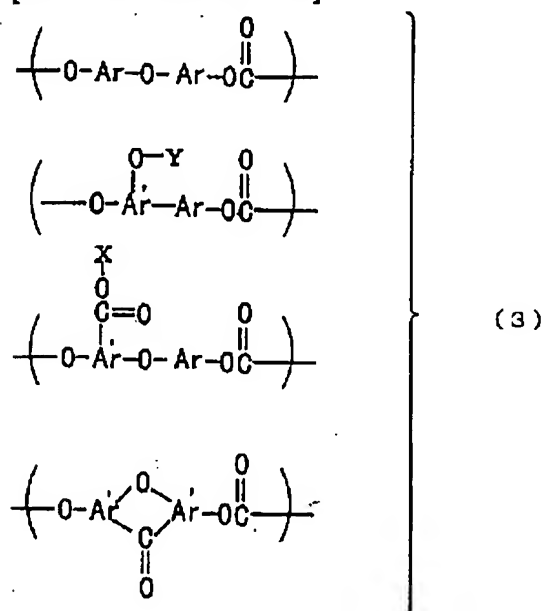
[Chemical formula 12]



(Ar expresses the aromatic series group of the divalent carbon number 5-200 among a formula -- Ar -- ' -- expressing the aromatic series group of the trivalent carbon number 5-200 -- Ar -- " - - expressing the aromatic series group of the tetravalent carbon number 5-200, X includes the repetition unit expressed with a formula (1), respectively)

[0034]

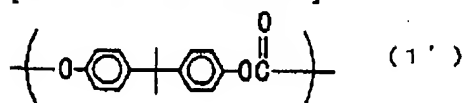
[Chemical formula 13]



(the inside of a formula, Ar, and Ar -- ' -- and X is as above-mentioned and Y includes the repetition unit expressed with a formula (1), respectively)

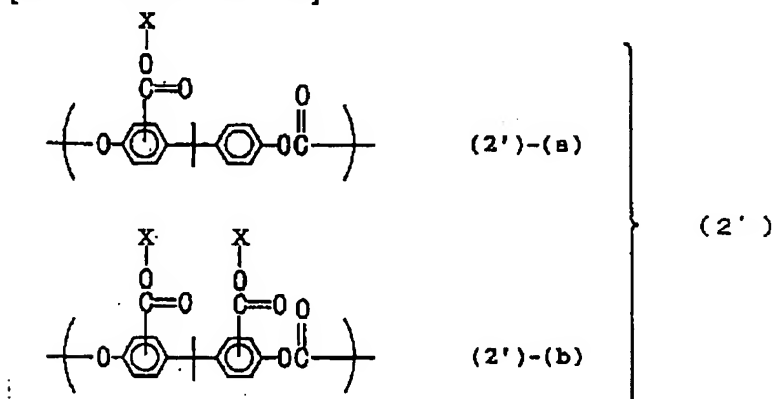
[0035] main chain structure is a bottom type (1 -- '), and a bottom type (2 -- ') and especially the aromatic polycarbonate of branching structure that has (3') are desirable.

[Chemical formula 14]



[0036]

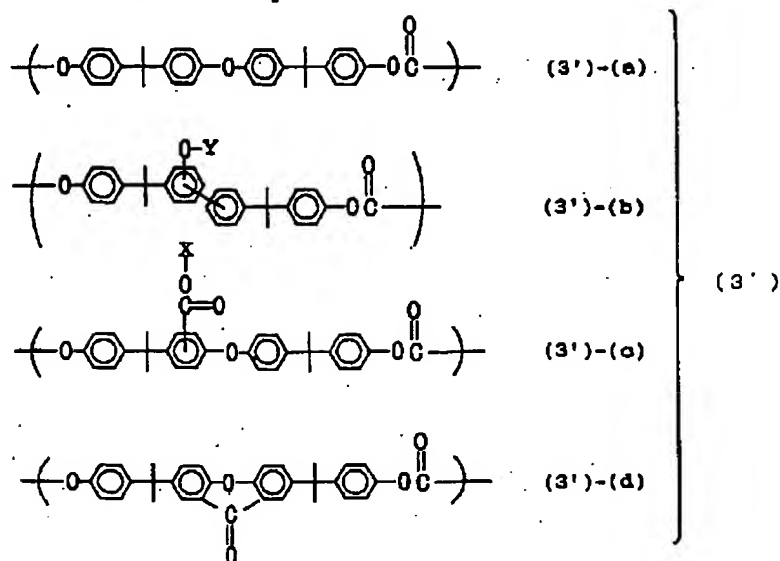
[Chemical formula 15]



(X is the same as a formula (2))

[0037]

[Chemical formula 16]



(X is the same as a formula (2), and Y is the same as a formula (3))

[0038] Moreover, as for the amount of alkali metal in the aromatic polycarbonate used by this invention, 20-800ppb is desirable, and when lower than 20ppb The rate of polymerization of aromatic polycarbonate becomes slow, manufacture becomes difficult, preferably, when higher than 800ppb, physical-properties lowering of aromatic polycarbonate takes place at the time of melting kneading and molding, and hydrolysis-proof nature also falls.

[0039] Measurement of the amount of alkali metal in aromatic polycarbonate is possible at an atomic absorption method etc. As a nature polymer of rubber of this invention (b-1), if glass transition temperature is a thing of 0 degree C or less, it can use. Specifically Diene system rubber, such as polybutadiene, styrene butadiene rubber, and acrylonitrile butadiene copolymerization rubber, Acrylic rubber, such as polyacrylic acid butyl, polyisoprene, polychloroprene, Ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene ternary polymerization rubber, Block copolymers and those hydrogenation objects, such as styrene butadiene block copolymerization rubber and styrene isoprene block copolymerization rubber, The compound rubber (silicon acrylic compound rubber) containing a polyorganosiloxane component and the poly alkyl (meta) acrylate component can be used. In these polymers, polybutadiene, styrene butadiene rubber, acrylonitrile butadiene copolymerization rubber, polyacrylic acid butyl, and silicon acrylic compound rubber are mentioned preferably.

[0040] Graft gum resin (B) of this invention [ the above-mentioned nature polymer of rubber (b-1) ] As a compound (b-2) which can be copolymerized, an aromatic vinyl monomer component, a vinyl cyanide monomer component, [ and at least one sort in an alkyl (meta) acrylate



monomer component, or two sorts or more ] Furthermore, if needed Acrylic acids (meta), such as an acrylic acid and a methacrylic acid, alpha, such as a maleic anhydride, beta-unsaturated carboxylic acid, N-phenyl maleimide, Maleimide system monomers, such as N-methyl maleimide and N-cyclohexyl maleimide, It comes to carry out the graft polymerization of the one or more sorts of glycidyl group content monomer components, such as glycidyl methacrylate, by methods, such as a bulk polymerization, a suspension polymerization, massive and a suspension polymerization, solution polymerization, or an emulsion polymerization, especially an emulsion polymerization.

[0041] The amount of the nature polymer of rubber (b-1) used in graft gum resin (B) is in 10 to 90% of the weight of the range, and preferably is usually still more preferably 30 to 85 % of the weight in 40 to 82% of the weight of the range here. When using a butadiene system polymer as a nature polymer of rubber, as for the rate of the butadiene component of a butadiene system polymer, 35 % of the weight or more is desirable.

[0042] Moreover, although the graft copolymer of the shape of a grain acquired by the emulsion polymerization can be conveniently used as graft gum resin (B) in this invention In this case, 0.1-1.5 micrometers is 0.15-0.8 micrometer desirable still more preferably, and the mean particle diameter of a graft copolymer is 0.2-0.6 micrometer especially preferably. As a desirable example of graft gum resin (B) in connection with this invention, acrylonitrile Butadiene Styrene, An acrylonitrile ethylene propylene styrene copolymer, acrylonitrile and a chlorinated polyethylene styrene copolymer, and an acrylonitrile acrylic elastic polymer and a styrene copolymer can be mentioned.

[0043] Furthermore, in this invention, as a component (b-2) to the nature polymer of rubber (b-1) as a graft gum resin (B) component [ an alkyl (meta) acrylate monomer component ] Or it is still more desirable that an alkyl (meta) acrylate monomer component and a styrene monomer component use the copolymer by which the graft was carried out, when making a high fluidity and shock resistance balance with a high level, and the copolymer by which the graft was carried out especially for methyl methacrylate and styrene is desirable. For example, "meta BUREN currently manufactured from Mitsubishi Rayon C-233A", "meta BUREN C-323A", "meta BUREN S-2001" (all are trade names) is used especially suitably.

[0044] Graft gum resin (B) can be used in one sort or two sorts or more of combination. For example, the copolymer by which the graft polymerization of an aromatic vinyl monomer component and the vinyl cyanide monomer component was carried out to the nature polymer of rubber, for example, acrylonitrile Butadiene Styrene, The copolymer by which the graft polymerization of the methyl methacrylate was carried out to the nature polymer of rubber, For example, it is suitable that methyl methacrylate uses it for a styrene butadiene methyl methacrylate copolymer or silicon acrylic rubber combining the copolymer by which the graft was carried out to obtain balance fluid [ of a constituent ], and shock-proof.

[0045] Moreover, although graft gum resin (B) generally contains the metal component as an impurity, it requires that the amount of metal components should be 400 ppm or less in this invention. Especially, it is desirable to reduce the content of aluminum, magnesium, calcium, a potassium, sodium, and iron, and it is preferably desirable to be more preferably referred to as 200 ppm or less 300 ppm or less. If there are more metal contents in rubber reinforced resin (B) than the above-mentioned range, it will color at the time of melting kneading and shaping, or lowering of mechanical physical properties will occur. Moreover, hydrolysis-proof nature also falls.

[0046] [ (C) compound polymer which constitutes the constituent of this invention ] As a monomer compound, aromatic vinyl compounds, such as styrene, alpha-methylstyrene, and PARAME chill styrene, Methyl methacrylate, methyl acrylate, butyl acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as ethyl acrylate, acrylonitrile, Acrylic acids (meta), such as vinyl cyanide monomers, such as meta-acrylonitrile, an acrylic acid, and a methacrylic acid, independent in glycidyl group content compounds, such as maleimide system monomers, such as alpha, such as a maleic anhydride, beta-unsaturated carboxylic acid, N-phenyl maleimide, N-methyl maleimide, and N-cyclo HIKISHIRU maleimide, and glycidyl methacrylate, etc. -- or it copolymerizes. An aromatic vinyl compound, alkyl (meta) acrylate, a vinyl cyanide monomer, and a maleimide system compound are preferably used among these monomer compounds, and styrene, N-phenyl maleimide, acrylonitrile, and butyl acrylate are desirable especially.

[0047] The flame retarder (D) in this invention is what is called a general flame retarder, and A phosphorus system compound and a halogen system organic compound, Nitrogen content organic compounds, such as a melamine besides the silicon system combination section, a magnesium hydroxide, Inorganic compounds, such as an aluminum hydroxide, antimony oxide, a bismuth oxide, Moreover, metal oxides, such as a zinc oxide and tin oxide, red phosphorus, a phosphine, Although fiber, such as inorganic system phosphorus compounds, such as hypophosphorous acid, phosphorous acid, a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, and a phosphoric anhydride, a carbon fiber, and glass fiber, expanded graphite, a silica, silica system melting glass, etc. are used They are a halogen system organic compound, a phosphorus system compound, the silicon system combination sections, and these concomitant use preferably.

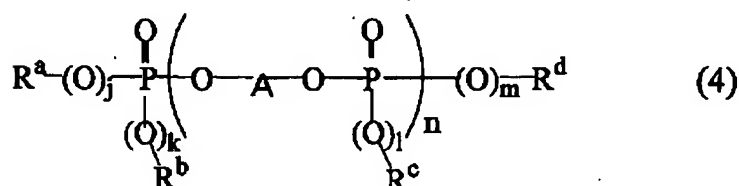
[0048] As a halogen system organic compound, halogen-containing phosphoric ester a common halogen series flame retardant and at large is pointed out. As a halogen system organic compound, for example, hexa chloro pentadiene, Hexa BUROMO diphenyl, OKUTABUROMO diphenyloxide, TORIBUROMO phenoxy methane, Deca BUROMO diphenyl, deca BUROMO diphenyloxide, OKUTABUROMO diphenyloxide, There are tetrabromobisphenol A, a tetrabromo phthalimide, a hexa BUROMO butene, a hexa BUROMO cyclo dodecane, etc., and as halogen-containing phosphoric ester Tris chloro ethyl phosphate,

tris dichloro propyl phosphate, Although there are tris and beta-chloropropyl phosphate, tris (TORIBUROMO phenyl) phosphate, tris (dibromo phenyl) phosphate, tris (TORIBUROMO neopentyl phosphate), these condensed-phosphoric-acid ester, etc. They are tris (TORIBUROMO neopentyl phosphate), tris (TORIBUROMO phenyl) phosphate, and tris (dibromo phenyl) phosphate preferably. At least one kind, two or more kinds of these halogen system organic compounds can be combined, and they can also be used.

[0049] As a phosphorus system compound, a phosphoric ester system flame retarder and a condensed-phosphoric-acid ester system flame retarder, For example, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, TORIPURO pill phosphate, Tributyl phosphate, tripentyl phosphate, trihexyl phosphate, Tricyclohexyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, Trixylenyl phosphate, dimethyl ethyl phosphate, methyl dibutyl phosphate, There is a compound which carried out conversion of phosphoric ester, such as ethyl dipropyl phosphate and hydroxyphenyl diphenyl phosphate, or these by various substituents, and these flame retarders can use together independent or two kinds or more, and can be used.

[0050] It is a phosphoric ester compound especially preferably. Especially by this invention, one sort expressed with a formula (4) or two sorts or more of oligomer system organic phosphorous compounds can be preferably used in a phosphoric ester compound.

[Chemical formula 17]



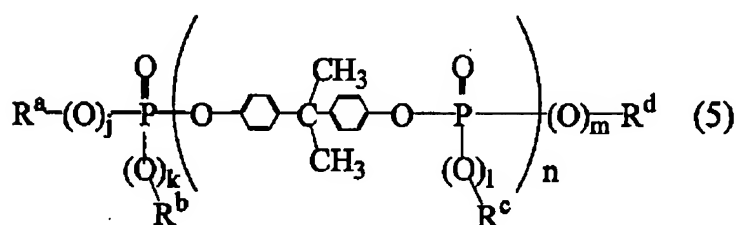
R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>はそれぞれ独立してアール基であり、その一つ以上の水素が置換されていてもいなくてもよい。nは自然数、Aは2価のフェノール類より誘導される芳香族基、j, k, l, mはそれぞれ独立して0または1である。平均縮合度Nはnの平均値である。

[0051] The substituents Ra and Rb in a formula (4), Rc, and Rd are aryl groups, and even if the one or more hydrogen is replaced, they do not need to be. The compound Substituents Ra and Rb, Rc, and whose Rd are an alkyl group and a cycloalkyl group has the inadequate stay stability of melting resin in the making machine at the time of performing injection molding, and tends to cause lowering of the physical properties of resin. When one or more hydrogen of Substituents Ra and Rb, Rc, and Rd is replaced, As a substituent, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, a halogen, An aryl group, an aryloxy group, an aryl thio group, an aryl halide group, etc. are mentioned. Moreover, you may use as a substituent the groups (for example, aryl sulfonyl aryl group etc.) which joined together with the oxygen atom, the sulfur atom, the nitrogen atom, etc., and combined the groups (for example, aryl alkoxyalkyl group

etc.) which combined these substituents, or these substituents. Desirable aryl groups are a phenyl group, a cresyl group, a KISHIRIRU group, a propyl phenyl group, and a buthylphenyl group, and it is a phenyl group that especially both fluidities and fire retardancy are excellent. Moreover, even if Substituents Ra and Rb, Rc, and Rd are the same, each may differ.

[0052] Moreover, A in a formula (4) is an aromatic series group guided from divalent phenols. A catechol, resorcinol, hydroquinol, a 4-t-butyl catechol, Although the aromatic series group guided from 2-t-butylhydroquinone, bisphenol A, a bisphenol S sulfide, Bisphenol F, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (3, 5 dimethyl 4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. can be mentioned Especially at this invention, it is a formula (5).

[Chemical formula 18]



R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>はそれぞれ独立してアリール基であり、その一つ以上の水素が置換されていてもいなくてもよい。nは自然数、j, k, l, mはそれぞれ独立して0または1である。平均縮合度Nはnの平均値である。

When it comes out and A expressed uses the oligomer system organic phosphorous compound which is a diphenylol dimethylmethane group (aromatic series group guided from bisphenol A) Hydrolysis-proof nature can improve, the stay stability of a resin composition object can be raised, and the development of the mold deposit (MD) which adheres to the metal mold surface further in the case of shaping can be reduction-ized.

[0053] As a method of obtaining an oligomer system organic phosphorous compound For example, aromatic series mono-hydroxy compounds, such as a phenol and 2 and 6-xenolol, are made to react to [A] oxy-halogenation phosphorus under a Lewis acid catalyst. How to acquire [ obtains diaryl phosphoro HARIDEDO beforehand, and ] succeedingly by making aromatic dihydroxy compounds (dihydric phenol compound), such as bisphenol A, a hydroquinone, and resorcinol, react to this under a Lewis acid catalyst. [I] Make the oxy-halogenation phosphorus of an overlarge (more than the about 3 time mol equivalent) react under a Lewis acid catalyst to an aromatic dihydroxy compound and it. How to acquire by making an aromatic series mono-hydroxy compound react to the above-mentioned resultant under a Lewis acid catalyst after removing superfluous oxy-halogenation phosphorus thoroughly by a scale loss draft succeedingly. \*\* is mentioned.

[0054] Although the loadings of a flame retarder are decided according to required fire-resistant level, it is required to be 0.1 - 30 weight section to a total of 100 weight sections of (A)

- (C). A required fire-resistant effect is not demonstrated under in the 0.1 weight section. If 30 weight sections are exceeded, the mechanical hardness of resin will be reduced. It is the range of 1 - 25 weight section preferably, and is 3 - 22 weight section as an especially desirable range. [ fluororesin / which is used in this invention / (E) ] Generally Tetrafluoroethylene (TFE) resin, perphloro alkoxy (PFA) resin, The thing of ethylene propylene fluoride (FEP) resin is shown, and TFE resin is especially manufactured by the "fluororesin handbook" (Nikkan Kogyo Shimbun, 1990 annual publications) by the suspension polymerization or an emulsion polymerization like a description preferably.

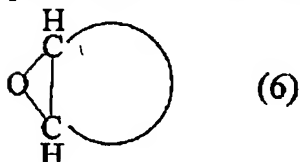
[0055] As for fluororesin (E), it is desirable to use dispersion. Dispersion shows the thing of the water dispersing element manufactured by adding a surfactant to the latex obtained by carrying out the emulsion polymerization of the fluororesin for example, and condensing and stabilizing. As for fluororesin (E), it is mainly desirable in a resin composition object the network structure and that reach or nothing and fibril exist by branched state in the form of the shape of fibril with a thickness of 0.5 micron or less.

[0056] The loadings of fluororesin (E) do not have the enough effect of dropping prevention, when 0.01 - 5 weight section is less than 0.01 desirable copy, and when exceeding 5 weight sections, the mechanical hardness of resin and a processing fluidity fall. It is 0.02 - 2 weight section more preferably, and is 0.1 - 1 weight section especially preferably. The epoxy compound (F) used for this invention is a compound which has one or more epoxy groups in a molecule frame, and can use one sort or two sorts or more of mixture chosen from an alicyclic epoxy compound, an aliphatic series epoxy compound, an aromatic series epoxy compound, and a heterocyclic epoxy compound.

[0057] As opposed to the aliphatic-cyclic-hydrocarbon compound with which an alicyclic epoxy compound has one or more double bonds in the molecular structure While the alicyclic epoxy compound which is compounded by the technique of adding oxygen to a double bond portion using peroxides, such as a peracetic acid, and introducing an epoxy group, and is shown by a formula (6) is included, the thing of the structure shown by a general formula (7), (8), and (9) is contained.

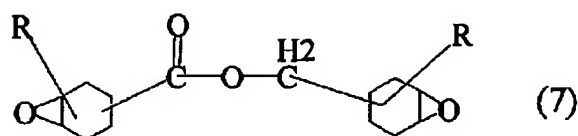
[0058]

[Chemical formula 19]



[0059]

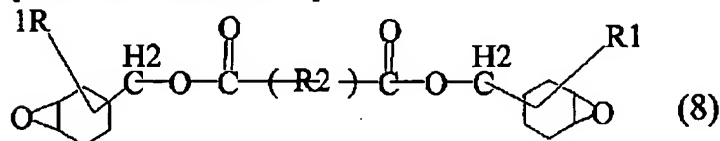
[Chemical formula 20]



(Rはアルキル基)

[0060]

[Chemical formula 21]



(R1はアルキル基、R2はメチレン基、nは1以上の整数)

[0061]

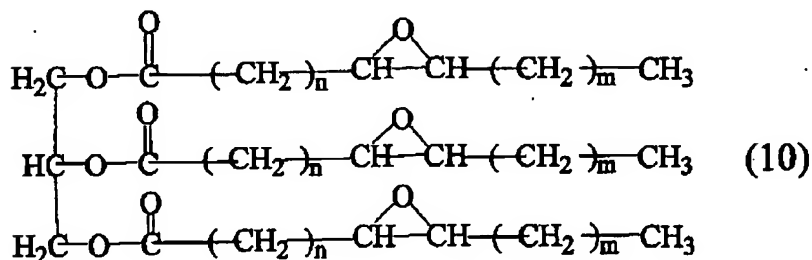
[Chemical formula 22]



(Bはアルキル基、あるいは脂肪族環状炭化水素)

[0062] As an aliphatic series epoxy compound, an epoxidation fats-and-oils system compound and epoxidation fatty acid ester can be preferably used by this invention. Here, it is obtained by adding oxygen to the double bond of natural oil fat, and an epoxidation fats-and-oils system compound is a following general formula (10).

[Chemical formula 23]

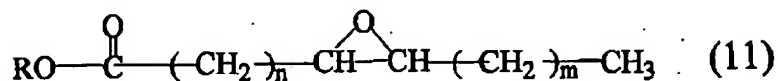


(m, nは1以上の整数)

It comes out and has the structure shown. As an example of such a compound, epoxidized soybean oil, epoxidation flaxseed oil, etc. are mentioned. Moreover, epoxidation fatty acid ester expresses the compound which carried out epoxidation of the unsaturated fatty acid alkyl ester, and it has the structure shown with a following general formula (11).

[0063]

[Chemical formula 24]

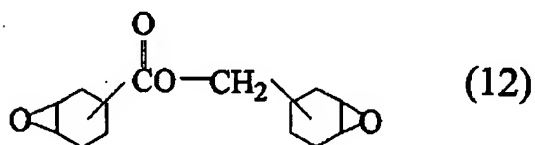


(Rはアルキル基、m、nは1以上の整数)

[0064] Epoxidation butyl stearate etc. is mentioned as an example of such a compound. In this invention, as an aliphatic series epoxy compound, moreover, an epoxidation fats-and-oils system compound, Besides epoxidation fatty acid ester, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, polyethylene-glycol 400 diglycidyl ether, 3, and 4-epoxy butanol etc. can be used. As an aromatic series epoxy compound or a heterocyclic epoxy compound, phenyl glycidyl ether, Bisphenol A diglycidyl ether, terephthalic-acid diglycidyl ether, hydroquinone diglycidyl ether, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, etc. can be mentioned.

[0065] Having [ and ] the thermal stability which is excellent in handling nature and can be equal to melting kneading in this invention in these epoxy compounds, it is the epoxy compound of alicyclic which has desirable especially desirable hypoviscosity and thing which is low volatility. [ especially the alicyclic epoxy compound that can be used preferably ] in this invention It is the compound which the alicyclic epoxy structural unit combined in joint units, such as a dioxane structural unit and a carboxyl group structural unit. 2-(3, 4-epoxy cycloalkyl)-5-5'-spiro (3, 4-epoxy) cycloalkyl m-dioxane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl)-5-5'-spiro (3, 4-epoxy) cyclohexane m-dioxane (made in trade name ERL-4234 Union Carbide), Or 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl 3-4-epoxy cyclohexane carboxylate (made in trade name ERL-4221 Union Carbide), [0066] which are expressed with a formula (12)

[Chemical formula 25]



[0067] Furthermore, trade name ERL-4299 or the aliphatic series annular epoxy compound which can be industrially obtained as ERL-4206 can be mentioned as the example from Union Carbide. Since ERL-4221 have the outstanding thermal stability, it is hypoviscosity and low volatility and the epoxy group of a high reaction is further included so much also in these examples, it is used especially preferably. the component of the loadings of an epoxy compound (F) is the range of 0.001 - 5 weight section to a total of 100 weight sections of (A) - (C) component -- desirable -- 0.01 - 10 weight section -- more -- desirable -- 0.01 - 2 weight section -- it is 0.01 - 1 weight section especially preferably. Under the 0.001 weight section of the effect of suppressing lowering of physical properties is inadequate in many cases, and

since the shock resistance at the time of considering it as a fire-resistant effect or a resin composition object will fall on the other hand if 5 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0068] The method of manufacturing the resin composition object for forming the Plastic solid of this invention can be performed by a well-known method from the former, especially is not limited. For example, after mixing each component to homogeneity by the Henschel mixer, the super mixer, the turn bull mixer, a ribbon blender, etc. (dryblend), there is the method of carrying out melting kneading with a single screw extruder, a twin screw extruder, a Banbury mixer, etc. However, in order to carry out that it can be easy to acquire the effect of dropping prevention of fluororesin, combination of fluororesin to the dryblend and the fused resin composition objects by a loose mixer, such as a drum blender, is desirable. Moreover, in that case, it is the range which does not bar the meaning of this invention, and it is arbitrary to add additives, such as a well-known antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a release agent, an antistatic agent, a coloring agent, and a filler.

[0069]

[Mode for carrying out the invention] The measuring method in the example of this invention is as follows.

(1) MFR<sub>ASTM</sub> According to D1238, it measured by the temperature of 220 degrees C, and 10kg of load.

Unit: g / 10-minute Izod [ (2) ] impact strength ASTM It measured with the notch using the test piece of the 1/8-inch thickness by which injection molding was carried out according to D256. After putting a test piece on the thermostat with which all of 23 degrees C-10 degree-C -20 degrees C-30 degrees C and humidity were maintained at RH 50% in measurement gently for 2 hours or more, it measured quickly.

Unit : kg-cm/cm [0070] (3) It measured by the examination based on a fire-resistant UL94 specification 5VB combustion test (1/10 inch in thickness). O shows adaptation and x shows nonconformance.

(4) The hydrolysis-proof nature property thickness strip-of-paper piece of 1/8 inch was saved in the atmosphere of 60 degrees C and 85RH% for 300 hours, and Izod impactive strength was evaluated.

(5) After dissolving 55mg of measurement aromatic polycarbonate of the amount of branching in tetrahydrofuran 2ml, 0.5ml of potassium-hydroxide methanol solutions of five conventions were added, and at the room temperature, it agitated for 2 hours and hydrolyzed thoroughly.

[0071] Then, 0.3ml of concentrated hydrochloric acid was added, and it measured with reversed phase liquid chromatography. reversed phase liquid chromatography -- as UV detector -- 991L mold machine (the U.S. country --) The Waters make, Inertsil ODS-3 column (made by GL Sciences), The mixture solution liquid which serves as a methanol from a



phosphoric-acid aqueous solution 0.1% as a solution is used. The phosphoric-acid aqueous solution ratio was started from 20/80 a methanol / [ the column temperature of 25 degrees C, and ] 0.1%, it measured under the conditions which carry out a gradient to 100/0, detection was performed using UV detector with a wavelength of 300nm, and a fixed quantity was carried out from the absorbancy index of the standard substance. (The hydroxy compound which is equivalent to the structure which hydrolyzed the structural unit of - (1 -- ') (3') as the standard substance was used.) the amount of branching shows the total quantity of the formula (2 -- ') and (3') to the molar quantity of a repetition unit type (1 -- ').

[0072] The compounding agent used for an example is explained below. In addition, number of copies is taken as the weight section.

(PC-1)

Amount = 0.09 mol % alkali-metal content of bisphenol A system polycarbonate Mw=14,500 and phenol nature end group ratio = 33% branching manufactured by the melting ester interchange method = 65ppb (PC-2)

Amount = 0.10 mol % alkali-metal content of bisphenol A system polycarbonate Mw=25,000 and phenol nature end group ratio = 23% branching manufactured by the melting ester interchange method = 70ppb [0073] (PC-3)

Amount = 0.09 mol % alkali-metal content of thing Mw=14,200 and phenol nature end group ratio = 33% branching which fabricated CD-R by the bisphenol A system polycarbonate manufactured by the melting ester interchange method, and ground the shaping piece and spool = 65ppb [0074] (PC-4)

The amount of bisphenol A system polycarbonate Mw=15,000 and phenol nature end group ratio = 2% branching manufactured by the phosgene method = it is not detected but is alkali-metal content = 690ppb (PC-5).

The amount of bisphenol A system polycarbonate Mw=25,000 and phenol nature end group ratio = 2% branching manufactured by the phosgene method = It is not detected but Alkali-metal content = 720ppb [0075] (Graft gum resin-1)

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)

ABS resin RC (made by a Mitsubishi rayon company)

(Graft gum resin-2)

Methyl methacrylate styrene butadiene copolymer (MBS)

Meta-BUREN C-233A (made by a Mitsubishi rayon company)

(Graft gum resin-3)

Methyl methacrylate butyl acrylate dimethylsiloxane copolymer meta-BUREN S-2001 (made by a Mitsubishi rayon company)

[0076] (Polymer-1)

Butyl acrylate acrylonitrile styrene copolymer SUTAI rack AS T8704 (made by Asahi Chemical

Industry Co., Ltd.)

10 % of the weight (polymer-2) of butyl acrylate content

Acrylonitrile styrene copolymer SUTAI rack AS T8801 (made by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)

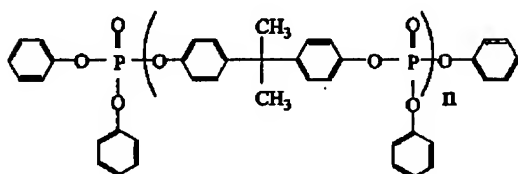
(Flame-retarder-1)

Condensed-phosphoric-acid ester system flame-retarder CR-741 (made by a large 8 chemical-industry company)

The oligomer system organic phosphorous compound by which n is expressed with the following type of 1.15.

[0077]

[Chemical formula 26]



[0078] (Fluororesin)

Teflon 30J (made by Dupont-Mitsui Fluorochemicals)

(Epoxy compound-1)

Alicyclic epoxy compound ERL-4221 (made in Union Carbide Japan)

(Epoxy compound-2)

Aliphatic series epoxy compound EP-17 (made by Asahi Denka Kogyo K.K.)

(Epoxy compound-3)

Epoxidation fats-and-oils system compound KAPOKKUSU S6 (made by Kao [ Corp. ] Corp.)

[0079]

[Working Example(s) and Comparative Example(s)] By combination of one to table 3 description, polycarbonate resin, a vinyl compound polymer, After carrying out the dryblend of fluororesin and the epoxy compound for 2 minutes with a drum blender, The dryblend of the graft gum resin was added and carried out for 3 more minutes, with the biaxial extruder (ZSK-25, product made by W&P) which set cylinder temperature as 250 degrees C, melting kneading was carried out at the rotational frequency of 300rpm, the flame retarder was pressed fit and corned with the pump from the middle of the extruder, and the pellet was obtained.

[0080] Dry and the obtained pellet The cylinder temperature of 240 degrees C, the tool temperature of 60 degrees C, For a part for 50mm/in the screw speed of 80rpm, and injection velocity, and injection dwelling time 10 seconds, fabricate with the injection molding machine (the auto shot 50D, FANUC, LTD. make) set as cooldown delay 15 seconds, and The test

piece configuration Plastic solid for Izod impact strength assessment, The test piece configuration Plastic solid for combustion tests and the plate for glossiness measurement were obtained. An evaluation result is shown in a table 1-3 and drawing 1 -2. [ the constituent which uses specific polycarbonate resin ] as shown in drawing To remarkable lowering of impact strength having arisen between -20 degree C and -30 degree C, remarkable lowering of impact strength has produced the constituent which uses usual polycarbonate resin between -10 degree C and -20 degree C, and it is shown that lowering of the impact strength at the time of low temperature has small this invention.

[0081]

[Table 1]

| 成分(A) | 配合                   |      |      |      |      |      | 実施例10 |
|-------|----------------------|------|------|------|------|------|-------|
|       | PC-1                 | PC-2 | PC-3 | PC-4 | PC-5 | PC-6 |       |
| 成分(B) | 42.5                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5  |
|       | 42.5                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5  |
|       | 42.5                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5  |
| 成分(C) | 10                   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    |
|       | 10                   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    |
|       | 10                   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10    |
| 成分(D) | 13                   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13    |
|       | 13                   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13    |
|       | 13                   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13    |
| 成分(E) | 0.5                  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5   |
|       | 0.5                  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5   |
|       | 0.5                  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5   |
| 成分(F) | 0.1                  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1   |
|       | 0.1                  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1   |
|       | 0.1                  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1   |
| 評価結果  |                      |      |      |      |      |      |       |
|       | 23℃ Izod衝撃強度         | 42   | 40   | 55   | 58   | 56   | 58    |
|       | -10℃ Izod衝撃強度        | 35   | 34   | 45   | 48   | 44   | 46    |
|       | -20℃ Izod衝撃強度        | 29   | 27   | 35   | 36   | 32   | 36    |
|       | -30℃ Izod衝撃強度        | 15   | 14   | 20   | 20   | 19   | 22    |
|       | 新加水分解試験後23℃ Izod衝撃強度 | 31   | 29   | 41   | 43   | 42   | 55    |
|       | 5VB                  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB   |
| 難燃性   | 50                   | 51   | 48   | 49   | 50   | 47   | 45    |
|       | 50                   | 51   | 48   | 49   | 50   | 47   | 45    |
|       | 50                   | 51   | 48   | 49   | 50   | 47   | 45    |

[0082]

[Table 2]

| 配合    |                      | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 |
|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 成分(A) | PC-1                 | 42.5  | 42.5  |       | 42.5  | 42.5  |       |       |
|       | PC-2                 | 42.5  |       | 42.5  | 42.5  | 42.5  | 42.5  | 42.5  |
|       | PC-3                 |       |       |       |       |       | 42.5  | 42.5  |
|       | PC-4                 |       |       | 42.5  |       |       |       |       |
|       | PC-5                 |       | 42.5  |       |       |       |       |       |
|       | PC-6                 |       |       |       |       |       |       |       |
| 成分(B) | グラフトゴム樹脂-1           | 7     | 10    | 10    |       |       | 7     | 7     |
|       | グラフトゴム樹脂-2           | 3     |       |       | 7     |       | 3     |       |
|       | グラフトゴム樹脂-3           |       |       |       |       | 7     |       | 3     |
| 成分(C) | 重合体-1                | 5     | 5     | 5     | 8     | 8     | 5     |       |
|       | 重合体-2                |       |       |       |       |       |       | 5     |
| 成分(D) | 難燃剤                  | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    |
| 成分(E) | PTFE                 | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 成分(F) | エポキシ化合物-1            |       |       |       |       |       |       |       |
|       | エポキシ化合物-2            |       |       |       |       |       |       |       |
|       | エポキシ化合物-3            | 0.1   |       |       |       |       |       |       |
| 評価結果  |                      |       |       |       |       |       |       |       |
|       | 23℃ Izod衝撃強度         | 58    | 40    | 41    | 54    | 55    | 53    | 54    |
|       | -10℃ Izod衝撃強度        | 44    | 31    | 33    | 42    | 43    | 42    | 41    |
|       | -20℃ Izod衝撃強度        | 33    | 27    | 28    | 33    | 34    | 31    | 30    |
|       | -30℃ Izod衝撃強度        | 22    | 16    | 15    | 21    | 21    | 23    | 20    |
|       | 耐加水分解試験後23℃ Izod衝撃強度 | 54    | 29    | 30    | 40    | 41    | 42    | 41    |
|       | 難燃性                  | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   |
|       | MI(g/10min)          | 46    | 49    | 50    | 50    | 52    | 45    | 48    |

[0083]

[Table 3]

| 配合    |                      | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|-------|----------------------|------|------|------|------|------|
| 成分(A) | PC-1                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-2                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-3                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-4                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 |      |      |
|       | PC-5                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 |      |      |
|       | PC-6                 |      |      |      | 85   | 85   |
| 成分(B) | グラフトゴム樹脂-1           | 10   | 7    | 7    | 10   | 7    |
|       | グラフトゴム樹脂-2           |      | 3    |      |      | 3    |
|       | グラフトゴム樹脂-3           |      |      | 3    |      |      |
| 成分(C) | 重合体-1                | 5    | 5    |      | 5    | 5    |
|       | 重合体-2                |      |      | 5    |      |      |
| 成分(D) | 難燃剤                  | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   |
| 成分(E) | PTFE                 | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 成分(F) | エポキシ化合物-1            |      |      |      |      |      |
|       | エポキシ化合物-2            |      |      |      |      |      |
|       | エポキシ化合物-3            |      |      |      |      |      |
| 評価結果  |                      |      |      |      |      |      |
|       | 23℃ Izod衝撃強度         | 41   | 53   | 54   | 42   | 53   |
|       | -10℃ Izod衝撃強度        | 27   | 42   | 44   | 25   | 45   |
|       | -20℃ Izod衝撃強度        | 15   | 22   | 21   | 16   | 23   |
|       | -30℃ Izod衝撃強度        | 12   | 20   | 19   | 13   | 18   |
|       | 耐加水分解試験後23℃ Izod衝撃強度 | 19   | 27   | 29   | 19   | 27   |
|       | 難燃性                  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  |
|       | MI(g/10min)          | 47   | 46   | 49   | 48   | 48   |

[0084]

[Effect of the Invention] The effect of this invention can obtain the aromatic polycarbonate / graft gum resin alloy which has a melting fluidity, shock-resistant hardness, the outstanding low-temperature shock-resistant hardness, and outstanding hydrolysis-proof nature.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-226576

(P2001-226576A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

| (51)IntCl <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | キーワード(参考) |           |
|------------------------|-------|----------------|-----------|-----------|
| C 0 8 L 69/00          | Z A B | C 0 8 L 69/00  | Z A B     | 4 F 3 0 1 |
| C 0 8 J 11/06          | C F D | C 0 8 J 11/06  | C F D     | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/1515         |       | C 0 8 K 5/1515 |           |           |
| 5/521                  |       | 5/521          |           |           |
| C 0 8 L 51/04          |       | C 0 8 L 51/04  |           |           |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-34031(P2000-34031)

(22)出願日 平成12年2月10日(2000.2.10)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 難波 仙嗣

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工

業株式会社内

(72)発明者 八谷 広志

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工

業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート組成物

(57)【要約】

【課題】 優れた溶融流動性、耐衝撃強度、低温耐衝撃強度及び耐加水分解性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂アロイを提供する。

【解決手段】 (A)低分子量の芳香族ポリカーボネート(a-1)と高分子量の芳香族ポリカーボネート(a-2)、(B)ゴム質重合体(b-1)と、1種以上の化合物(b-2)と、グラフト重合体を含むグラフトゴム樹脂、(C)1種類以上の化合物からなる重合体及び/またはそれら重合体の混合物とからなり、該(A)芳香族ポリカーボネートが、少なくとも1種類特定構造を有し、且つそのアルカリ金属量が特定量、2)該(B)ゴム強化樹脂の金属含有量が特定量以下にあるポリカーボネート樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重量平均分子量13,000~17,000の芳香族ポリカーボネート(a-1)と重量平均分子量22,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(a-2)の少なくとも2種類の分子量が異なる芳香族ポリカーボネート50~95重量部、(B) ゴム質重合体(b-1)に、該ゴム質重合体と共重合可能な1種以上の化合物(b-2)をグラフト重合して得られるグラフト重合体を含むグラフトゴム樹脂5~50重量部、(C) 1種類または2種類以上の化合物からなる重合体及び/またはそれら重合体の混合物0~50重量部とからなり、該(A)芳香族ポリカーボネートの内、少なくとも1種類の芳香族ポリカーボネートが、主鎖内に分岐構造を有し、全末端に占めるフェノール性末端基の比率が10%以上であり、且つ1)該(A)芳香族ポリカーボネート中のアルカリ金属量が20~800ppb、及び/もしくは2)該(B)ゴム強化樹脂の金属含有量が400ppm以下の範囲にあることを特徴とするポリカーボネート組成物。

【請求項2】 (A)、(B)、(C)の合計100重量部に対して(D)難燃剤0.1~30重量部及び(E)滴下防止剤0.01~5重量部を配合してなる請求項1記載のポリカーボネート組成物。

【請求項3】 芳香族ポリカーボネート(a-1)が、光ディスクの製造過程から回収されたりサイクルポリカーボネート及びもしくは使用済み光ディスクであることを特徴とする請求項1~2記載のポリカーボネート組成物。

【請求項4】 難燃剤(D)がリン系化合物であることを特徴とする請求項1~3記載のポリカーボネート組成物。

【請求項5】 滴下防止剤(E)がフィブリル形成能を有するフッ素系樹脂であることを特徴とする請求項1~4記載のポリカーボネート組成物。

【請求項6】 (A)、(B)、(C)の合計100重量部に対して(F)分子骨格中に1個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物から選ばれる1種または2種以上のエポキシ化合物0.001~5重量部を配合してなる請求項1~5記載のポリカーボネート組成物。

【請求項7】 220℃、10kg荷重で測定した組成物のMIが30g/10min以上の請求項1~6記載のポリカーボネート組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低分子量の芳香族ポリカーボネートを混合した場合に発生する低温耐衝撃性と耐加水分解の低下を、優れた成形加工性を保持したままに改良したポリカーボネート組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして知られており、多くの分野において幅広く用いられている。中でも、芳香族ポリカーボネートとABS樹脂等のグラフトゴム樹脂とのアロイは芳香族ポリカーボネートの成形加工性を改良し、且つグラフトゴム樹脂の耐熱性を改良した組成物として有用に利用されており、特に、OA機器や携帯機器等の家電分野で広く使用されている。

【0003】このような分野において、近年は、内部部品を密に配置し小型化するためにハウジング形状が複雑化したり、同時にコストダウンや軽量化のために製品肉厚は薄肉化の傾向にある。また、屋外での携帯使用に関しては、低温での耐衝撃性が要求されている。その為、高い熔融流動性と耐衝撃性を有し、且つ低温での耐衝撃性に優れた芳香族ポリカーボネートとグラフトゴム樹脂等とのアロイが要求されている。

【0004】その為、熔融流動性を改良を目的にアロイの成分を構成する芳香族ポリカーボネートやグラフトゴム樹脂として分子量の低いものを使用することが提案されている。しかしながら、単に分子量の低い芳香族ポリカーボネートを使用した場合には、熔融流動性は改善されるものの、耐衝撃性が低下するという問題があった。その為、芳香族ポリカーボネートとして低分子量のものと高分子量のものを混合することで、熔融流動性と耐衝撃性のバランスを改良する試みがなされている。

【0005】例えば、芳香族ポリカーボネート/ABSアロイ中の芳香族ポリカーボネートとして、特公平6-21227号公報では極限粘度が0.5以下と0.5以上の2種類の芳香族ポリカーボネートを用いる組成物が、また、特開平6-128436号公報では相対溶液粘度が1.18~1.24の範囲と1.24~1.34の範囲にある2種類の芳香族ポリカーボネートを用いる組成物が、更に、特開平9-194713号公報では重量平均分子量が2,000~20,000と30,000~80,000の芳香族ポリカーボネートを用いる組成物が提案されている。

【0006】これらの方法では、芳香族ポリカーボネートの分子量分布が広げられるために熔融流動性は改善されると共に、耐衝撃性も保持することができている。しかしながら、近年の熔融流動性の向上要求を満足するためにより低分子量の芳香族ポリカーボネートを用いた場合、例えば重量平均分子量が13,000~17,000の範囲にある低分子芳香族ポリカーボネートを用いた場合、得られた組成物の低温での耐衝撃性が低下するという問題点が存在していた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような状況に鑑み、本発明は、優れた熔融流動性、耐衝撃強度、低温耐



衝撃強度及び耐加水分解性を有する芳香族ポリカーボネート/グラフトゴム樹脂アロイを提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、かかる課題を解決するために芳香族ポリカーボネートの分子量と分子量分布について詳細に研究を重ねてきた。その結果、低分子量の芳香族ポリカーボネートとして重量平均分子量が13,000~17,000の芳香族ポリカーボネートを用いても、芳香族ポリカーボネートの分岐構造量、フェノール性末端基比率、アルカリ金属含有量及びゴム強化樹脂中の金属含有量を特定の範囲にすることで、優れた溶融流動性、耐衝撃強度及び低温耐衝撃強度を有する芳香族ポリカーボネート/グラフトゴム樹脂アロイを得ることができるという驚くべき事実を見出し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち本発明は、1. (A) 重量平均分子量13,000~17,000の芳香族ポリカーボネート(a-1)と重量平均分子量22,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(a-2)の少なくとも2種類の分子量が異なる芳香族ポリカーボネート50~95重量部、(B) ゴム質重合体(b-1)に、該ゴム質重合体と共重合可能な1種以上の化合物(b-2)をグラフト重合して得られるグラフト重合体を含むグラフトゴム樹脂5~50重量部、(C) 1種類または2種類以上の化合物からなる重合体及び/またはそれら重合体の混合物0~50重量部とからなり、該(A) 芳香族ポリカーボネートの内、少なくとも1種類の芳香族ポリカーボネートが、主鎖内に分岐構造を有し、全末端に占めるフェノール性末端基の比率が10%以上であり、且つ1) 該(A) 芳香族ポリカーボネート中のアルカリ金属量が20~800ppb、及び/もしくは2) 該

(B) ゴム強化樹脂の金属含有量が400ppm以下の範囲にあることを特徴とするポリカーボネート組成物。

【0010】2. (A)、(B)、(C)の合計100重量部に対して(D) 難燃剤0.1~30重量部及び(E) 滴下防止剤0.01~5重量部を配合してなる1. 記載のポリカーボネート組成物。

3. 芳香族ポリカーボネート(a-1)が、光ディスクの製造過程から回収されたリサイクルポリカーボネート及びもしくは使用済み光ディスクであることを特徴とする1.~2. 記載のポリカーボネート組成物。

【0011】4. 難燃剤(D)がリン系化合物であることを特徴とする1.~3. 記載のポリカーボネート組成物。

5. 滴下防止剤(E)がフィブリル形成能を有するフッ素系樹脂であることを特徴とする1.~4. 記載のポリカーボネート組成物。

6. (A)、(B)、(C)の合計100重量部に対して(F) 分子骨格中に1個以上のエポキシ基を有する脂

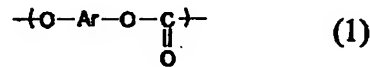
環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物から選ばれる1種または2種以上のエポキシ化合物0.001~5重量部を配合してなる1.~5. 記載のポリカーボネート組成物。

【0012】7. 220℃、10kg荷重で測定した組成物のMIが30g/10min以上の1.~6. 記載のポリカーボネート組成物に関する。

本発明の(A)成分として好ましく用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、下記式で表される繰り返し単位からなる主鎖を有する。

【0013】

【化1】



(式中、Arは、二価のC<sub>5</sub>~C<sub>200</sub>芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレンやピリジレンであり、それらは非置換又は置換されていてもよく、あるいはまた、下記式で表されるものが挙げられる。)

【0014】

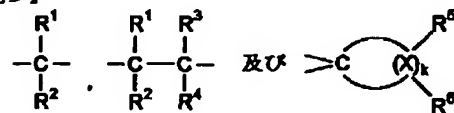
【化2】



(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれアリーレン基である。例えばフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表し、それらは非置換又は置換されていてもよく、Yは下記式で表されるアルキレン基または置換アルキレン基である。)

【0015】

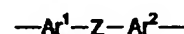
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>低級アルキル基、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>シクロアルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>アリール基、C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>アラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルコキシ基で置換されていてもよく、kは3~11の整数であり、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に水素原子、またはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>低級アルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>アリール基であって、場合によりハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルコキシ基で置換されていてもよく、Xは炭素原子を表す。) また、下記式で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有していても良い。

【0016】

【化4】



5

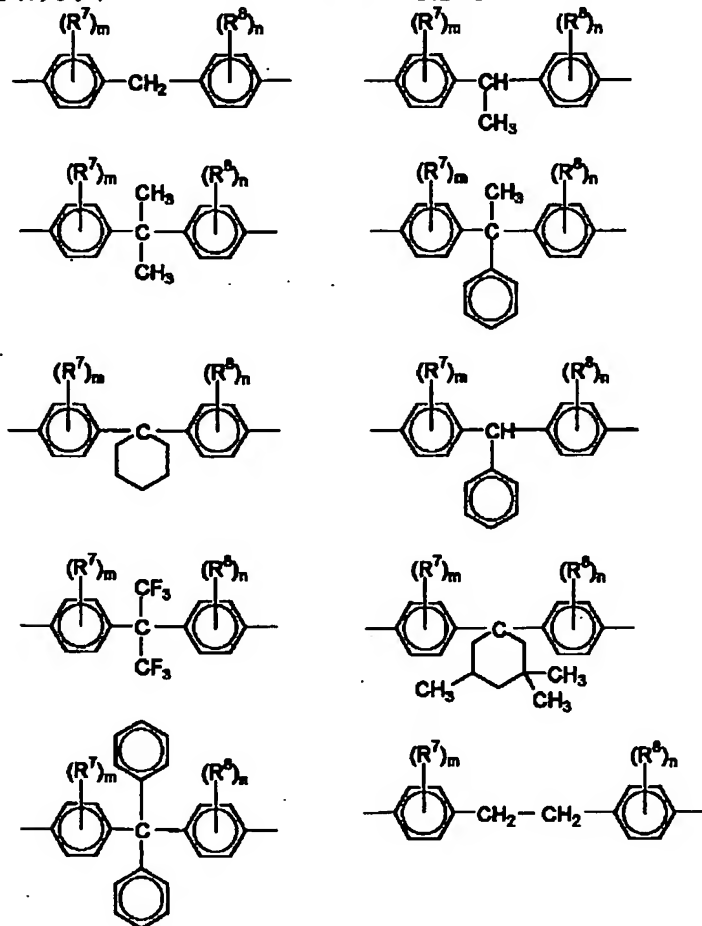
6

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は前記と同じ。Zは単なる結合、または、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(R^1)-$  ( $R^1$  は前記と同じ) 等の二価の基である。)

\* これら二価の芳香族残基の例としては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

【0017】

【化5】

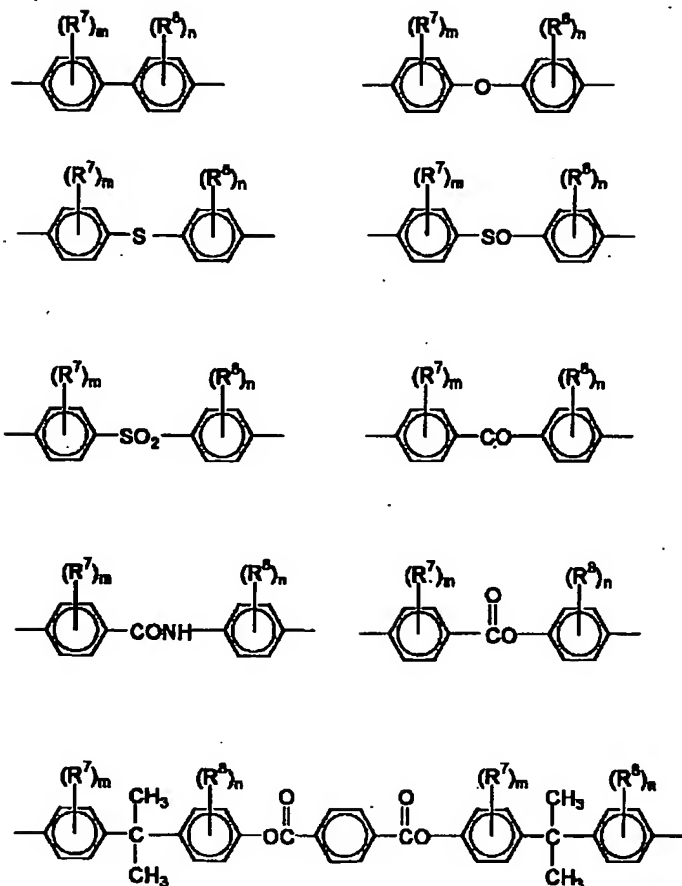


【0018】

※ ※【化6】

7

8

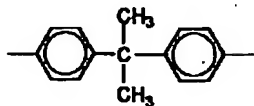


【0019】(式中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$  アルコキシ基、 $C_5 \sim C_{10}$  シクロアルキル基または  $C_6 \sim C_{30}$  アリール基である。 $m$  及び  $n$  は1～4の整数で、 $m$  が2～4の場合には各  $R^7$  はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$  が2～4の場合は各  $R^8$  はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

なかでも、下記式で表されるものが好ましい一例である。特に、下記式で表されるものを  $Ar$  とする繰り返しユニットを85モル%以上含むものが好ましい。

【0020】

【化7】

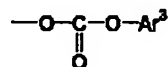


\* 【0021】ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基(ヒドロキシル基)、アリー

30 ルカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記式で表され、

【0022】

【化8】

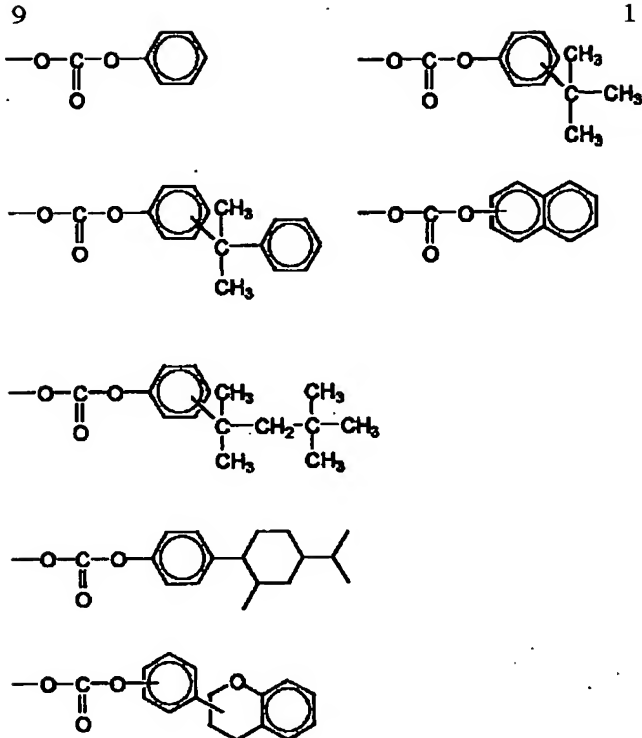


(式中、 $Ar^3$  は一価の  $C_6 \sim C_{30}$  芳香族残基であり、芳香環は置換されていてもよい。)

40 アリールカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

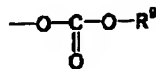
【0023】

【化9】



【0024】アルキルカーボネート末端基は下記式で表される。

【化10】

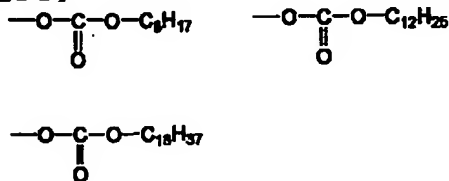


(式中、R<sup>7</sup> は炭素数1~20の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。)

アルキルカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

【0025】

【化11】



【0026】これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、p-tert-ブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。本発明において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、1種類以上のポリカーボネートにおいて、全末端に占めるフェノール性水酸基末端の比率が10%以上の範囲にあることが好ましく、10%より低いと、低温衝撃強度が低下する傾向にあり好ましくない。

【0027】フェノール性水酸基末端量の測定方法は、\*50

\*一般にNMRを用いて測定する方法や、チタン法や、UVもしくはIR法で求める方法が知られているが、本発明においては、NMR法で求めた。本発明に用いられる芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量(Mw)は、13,000~17,000の範囲の芳香族ポリカーボネート(a-1)と22,000~30,000の範囲の芳香族ポリカーボネート(a-2)の少なくとも2種類の分子量の異なる芳香族ポリカーボネートであることが必要である。好ましくは、(a-1)が13,500~16,000、(a-2)が22,000~28,000の範囲にあり、より好ましくは、(a-1)が14,000~15,500、(a-2)が22,000~26,000の範囲にある。

【0028】(a-1)の分子量が上記範囲よりも小さいと、耐衝撃強度と低温耐衝撃強度及び耐加水分解性が低下する傾向があり、上記範囲よりも大きいと低温耐衝撃強度及び耐加水分解性が低下する傾向があり、(a-2)の分子量が上記範囲よりも小さいと、低温耐衝撃強度及び耐加水分解性が低下する傾向があり、上記範囲よりも大きいと成形加工性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0029】本発明における重量平均分子量(Mw)の測定は、GPCを用いて行い、測定条件は下記の方法による。テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求めた。

$$\text{MPC} = 0.3591 \text{MPS}^{1.0388}$$

(MPCはポリカーボネートの分子量であり、MPSは

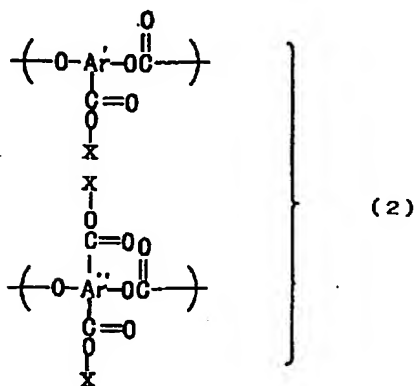
12

【0030】これらポリカーボネートは、公知の方法で製造できる。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンを水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法（ホスゲン法）、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートと反応させるエステル交換法（米国特許5596067号公報、米国特許5589664号公報）、結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法（米国特許4948871号公報、米国特許5204377号公報）等の方法により製造できる。

10

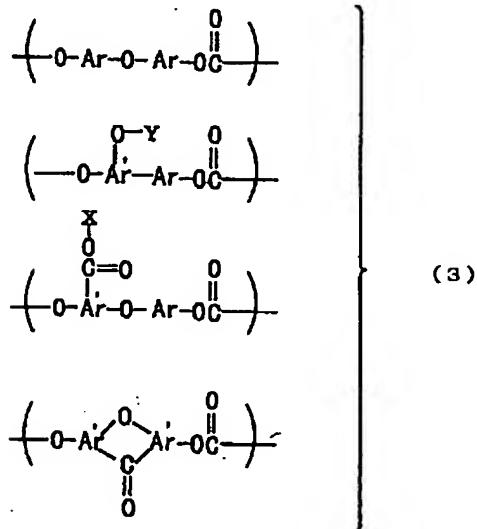
【0032】本発明で使用されるポリカーボネート中の分岐構造の量は、式（１）に示す主鎖構造を形成する、二価の芳香族残基に由来する繰返し単位当たり、０．０１～０．５モル％の範囲にあり、特に０．０３～０．３モル％の範囲が好ましい。また、分岐構造の中でも、下式（２）、（３）で示される分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートが特に好ましい。分岐構造を含まない場合には成形加工性が低下し、低温耐衝撃強度と耐加水分解性も低下する。

【化12】



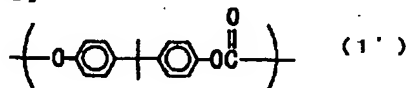
40

【化13】



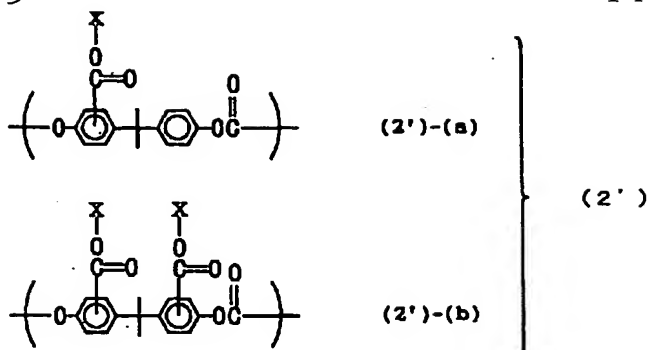
【0035】主鎖構造は、下式（1'）で、分岐構造は下式（2'）、（3'）を有する芳香族ポリカーボネートが特に好ましい。

【化14】



【0036】

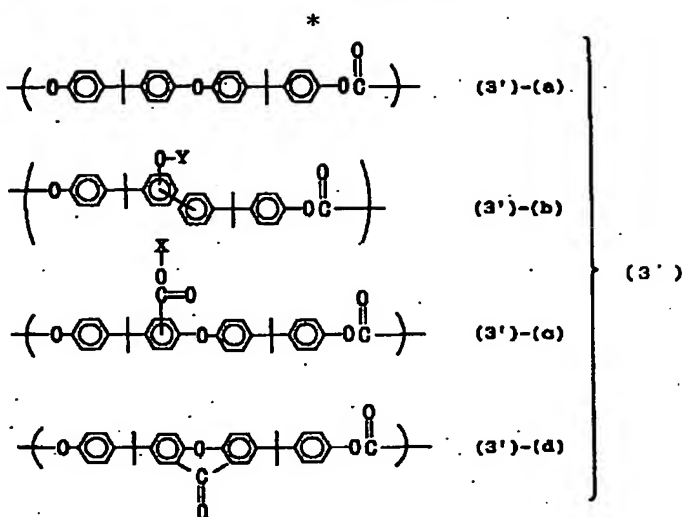
【化15】



(Xは式(2)と同じである)

【0037】

\*【化16】



(Xは式(2)と同じであり、Yは式(3)と同じである)

【0038】また、本発明で使用する芳香族ポリカーボネート中のアルカリ金属量は20~800ppbが好ましく、20ppbよりも低い場合は、芳香族ポリカーボネートの重合速度が遅くなり、製造が困難になり好ましくなく、800ppbよりも高い場合は、熔融混練時や成型時に、芳香族ポリカーボネートの物性低下が起こり、また、耐加水分解性も低下する。

【0039】芳香族ポリカーボネート中のアルカリ金属量の測定は、原子吸光法等で可能である。本発明のゴム質重合体(b-1)としては、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば用いることができる。具体的には、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合ゴム等のブロック共重合体およびそれらの水素添加物、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分を含む複合ゴム※50

※(シリコン・アクリル複合ゴム)等を使用することができ、これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル、シリコン・アクリル複合ゴムが挙げられる。

【0040】本発明のグラフトゴム樹脂(B)は、上記ゴム質重合体(b-1)に、共重合可能な化合物(b-2)として芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分、およびアルキル(メタ)アクリレート単量体成分のうちの少なくとも1種あるいは2種以上が、さらに必要に応じて、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、無水マレイン酸等のα,β-不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体成分の1種以上を、塊状重合、懸濁重合、塊状・懸濁重合、溶液重合あるいは乳化重合等の方法、特に乳化重合でグラフト重合させてなるものである。

【0041】ここに、グラフトゴム樹脂(B)におけるゴム質重合体(b-1)の使用量は通常、10~90重量%の範囲にあり、好ましくは30~85重量%、更に好ましくは40~82重量%の範囲にある。ゴム質重合

体としてブタジエン系重合体を用いる場合にはブタジエン系重合体のブタジエン成分の割合は35重量%以上が好ましい。

【0042】また本発明では、グラフトゴム樹脂(B)として、乳化重合により得られた粒子状のグラフト共重合体を好適に使用することができるが、この場合にグラフト共重合体の平均粒径は0.1~1.5 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.15~0.8 $\mu$ mであり、特に好ましくは0.2~0.6 $\mu$ mである。本発明にかかわるグラフトゴム樹脂(B)の好ましい例として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・アクリル系弾性重合体・スチレン共重合体を挙げることができる。

【0043】さらに、本発明ではグラフトゴム樹脂(B)成分として、ゴム質重合体(b-1)に(b-2)成分としてアルキル(メタ)アクリレート単量体成分のみ、あるいは、アルキル(メタ)アクリレート単量体成分とスチレン単量体成分がグラフトされた共重合体を用いることが、高流動性と耐衝撃性を高レベルでバランスさせる上でさらに好ましく、特にメチルメタクリレートとスチレンがグラフトされた共重合体が好ましい。例えば三菱レーヨン(株)から製造されている、「メタブレン C-233A」、「メタブレン C-323A」、「メタブレン S-2001」(いずれも商品名)は特に好適に使用される。

【0044】グラフトゴム樹脂(B)は1種、または2種以上の組み合わせで使用することができる。例えば、ゴム質重合体に芳香族ビニル単量体成分及びシアン化ビニル単量体成分がグラフト重合された共重合体、例えばアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体と、ゴム質重合体にメチルメタクリレートがグラフト重合された共重合体、例えばスチレン・ブタジエン・メチルメタクリレート共重合体やシリコン・アクリルゴムにメチルメタクリレートがグラフトされた共重合体とを組み合わせ使用することは、組成物の流動性と耐衝撃性のバランスを得るのに好適である。

【0045】また、グラフトゴム樹脂(B)は、一般的に不純物として金属成分を含有しているが、本発明においては、金属成分量が400ppm以下であることが必要である。中でも、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム及び鉄の含有量を低減することが好ましく、好ましくは300ppm以下、より好ましくは200ppm以下とすることが好ましい。ゴム強化樹脂(B)中の金属含有量が、上記範囲より多いと、溶融混練時や成形時に着色したり、機械的物性の低下が発生する。また、耐加水分解性も低下する。

【0046】本発明の組成物を構成する(C)化合物重合体は、単量体化合物として、スチレン、 $\alpha$ -メチルス

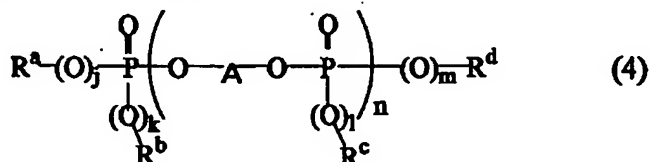
チレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有化合物などを単独もしくは共重合したものである。これらの単量体化合物の内、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル単量体、マレイミド系化合物が好ましく用いられ、特に、スチレン、N-フェニルマレイミド、アクリロニトリル、ブチルアクリレートが好ましい。

【0047】本発明における難燃剤(D)とは、いわゆる一般の難燃剤であり、リン系化合物やハロゲン系有機化合物、シリコン系化合物の他、メラミン等の窒素含有有機化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、酸化アンチモン、酸化ビスマス、また、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸などの無機系リン化合物、カーボンファイバー、グラスファイバー、などの繊維、膨張黒鉛、シリカ、シリカ系ガラス溶融物などが用いられるが、好ましくはハロゲン系有機化合物、リン系化合物、シリコン系化合物及びこれらの併用である。

【0048】ハロゲン系有機化合物としては、一般のハロゲン系難燃剤および含ハロゲンリン酸エステル全般を指す。例えば、ハロゲン系有機化合物としては、ヘキサクロロベンタジエン、ヘキサブROMOジフェニル、オクタブROMOジフェニルオキシド、トリブROMOフェノキシメタン、デカブROMOジフェニル、デカブROMOジフェニルオキシド、オクタブROMOジフェニルオキシド、テトラブROMOビスフェノールA、テトラブROMOフタルイミド、ヘキサブROMOブテン、ヘキサブROMOシクロデカン等があり、含ハロゲンリン酸エステルとしては、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・ $\beta$ -クロロプロピルホスフェート、トリス(トリブROMOフェニル)ホスフェート、トリス(ジブROMOフェニル)ホスフェート、トリス(トリブROMOネオペンチルホスフェート)およびこれらの縮合リン酸エステル等があるが、好ましくは、トリス(トリブROMOネオペンチルホスフェート)、トリス(トリブROMOフェニル)ホスフェート、トリス(ジブROMOフェニル)ホスフェートである。これらのハロゲン系有機化合物は1種類でも、2種類以上組み合わせ用いることもできる。

【0049】リン系化合物としては、リン酸エステル系難燃剤や縮合リン酸エステル系難燃剤、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロ

ビルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステルやこれらを各種置換基で変成した化合物があり、こ\*



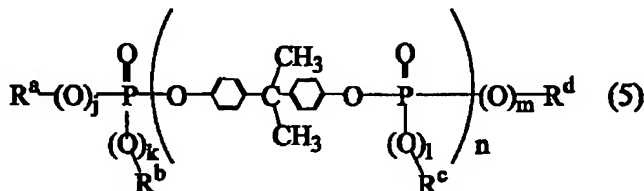
R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>はそれぞれ独立してアール基であり、その一つ以上の水素が置換されていてもいなくてもよい。nは自然数、Aは2価のフェノール類より誘導される芳香族基、i, k, l, mはそれぞれ独立して0または1である。平均縮合度Nはnの平均値である。

【0051】式(4)における置換基R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、アール基でありその一つ以上の水素が置換されていてもいなくてもよい。置換基R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>がアルキル基やシクロアルキル基である化合物は射出成形を行う際の成形機内の溶融樹脂の滞留安定性が不十分であり、樹脂の物性の低下を招きやすい。置換基R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>の一つ以上の水素が置換されている場合、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アール基、アールオキシ基、アールチオ基、ハロゲン化アール基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基(例え

20※基は、フェニル基、クレジル基、キシリル基、プロピルフェニル基、およびブチルフェニル基であり、特に流動性と難燃性が共に優れるのはフェニル基である。また、置換基R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は同じであっても、それぞれが異なっても良い。

【0052】また、式(4)におけるAは、2価のフェノール類より誘導される芳香族基であり、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノール、4-tert-ブチルカテコール、2-tert-ブチルヒドロキノール、ビスフェノールA、ビスフェノールSスルフィド、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等から誘導される芳香族基を挙げることができるが、本発明では特に式(5)

【化18】



R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>はそれぞれ独立してアール基であり、その一つ以上の水素が置換されていてもいなくてもよい。nは自然数、i, k, l, mはそれぞれ独立して0または1である。平均縮合度Nはnの平均値である。

で表される、Aがジフェニロールジメチルメタン基(ビスフェノールAより誘導される芳香族基)であるオリゴマー系有機リン化合物を使用することにより、耐加水分解性が向上し、樹脂組成物の滞留安定性を向上させ、さらに成形の際に金型表面に付着するモールドデポジット★50

★(MD)の発生を低減化することができる。

【0053】オリゴマー系有機リン化合物を得る方法としては、例えば、[A]オキシハロゲン化リンにフェノールや2,6-キシレノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物をルイス酸触媒の下で反応させ、予めジアール



ホスホロハリデードを得て、引き続いてこれに、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール等の芳香族ジヒドロキシ化合物（2価フェノール化合物）をルイス酸触媒の下で反応させて得る方法。〔イ〕芳香族ジヒドロキシ化合物とそれに対して大過剰（約3倍モル当量以上）のオキシハロゲン化リンをルイス酸触媒の下で反応させ、引き続いて過剰のオキシハロゲン化リンを加熱減圧下で完全に除去した後に、上記反応生成物に芳香族モノヒドロキシ化合物をルイス酸触媒の下で反応させて得る方法。等が挙げられる。

【0054】難燃剤の配合量は必要な難燃性のレベルに応じて決められるが、(A)～(C)の合計100重量部に対して、0.1～30重量部であることが必要である。0.1重量部未満では必要な難燃効果が発揮されない。30重量部を超えると樹脂の機械的強度を低下させる。好ましくは1～25重量部の範囲であり、特に好ましい範囲としては3～22重量部である。本発明において使用されるフッ素系樹脂(E)とは、一般に、テトラフルオロエチレン(TFE)樹脂、パーフロロアルコキシ(PFA)樹脂、フッ化エチレンプロピレン(FEP)樹脂のことを示し、特に、TFE樹脂が好ましく、例えば、「ふっ素樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1990年刊)に記載のように、懸濁重合または乳化合で製造される。

【0055】フッ素系樹脂(E)は、ディスパージョンを用いることが好ましい。ディスパージョンとは、例えば、フッ素系樹脂を乳化重合して得られるラテックスに、界面活性剤を加え、濃縮・安定化して製造される水性分散体のことを示す。フッ素系樹脂(E)は、樹脂組成物中において、主に0.5ミクロン以下の太さのフィブリル状の形態をなし、フィブリルが、ネットワーク構造、及び、または、分岐状で存在することが好ましい。

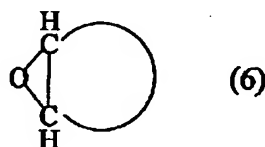
【0056】フッ素系樹脂(E)の配合量は、0.01～5重量部が好ましい、0.01部未満の場合、滴下防\*

\*止の効果が十分でなく、5重量部を越える場合、樹脂の機械的強度および加工流動性が低下する。より好ましくは0.02～2重量部で、特に好ましくは0.1～1重量部である。本発明に使用されるエポキシ化合物(F)は分子骨格中に1個以上のエポキシ基を有する化合物であり、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用することができる。

10 【0057】脂環式エポキシ化合物は、分子構造中に1個以上の二重結合を有する脂肪族環状炭化水素化合物に対して、過酢酸等の過酸化物を用いて二重結合部分に酸素を付加してエポキシ基を導入する手法で合成されるものであり、式(6)で示される脂環式エポキシ化合物が包含されるとともに、一般式(7)、(8)及び(9)で示される構造のものが含まれる。

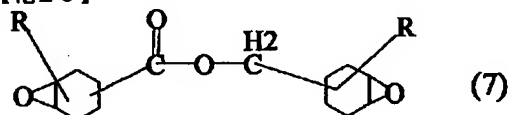
【0058】

【化19】



【0059】

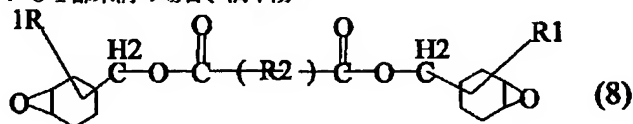
【化20】



(Rはアルキル基)

【0060】

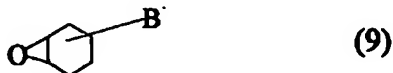
【化21】



(R1はアルキル基、R2はメチレン基、nは1以上の整数)

【0061】

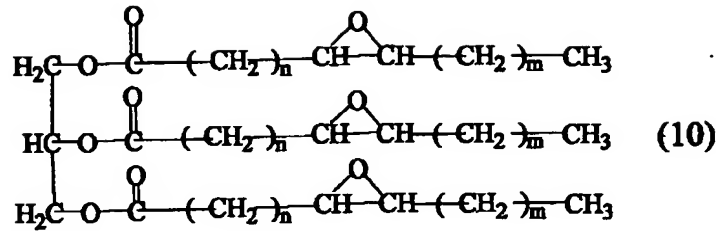
【化22】



(Bはアルキル基、あるいは脂肪族環状炭化水素)

※【0062】脂肪族エポキシ化合物としては、本発明では、エポキシ化油脂系化合物、エポキシ化脂肪酸エステルを好ましく使用することができる。ここで、エポキシ化油脂系化合物は天然油脂の二重結合に酸素を付加して得られるものであり、下記一般式(10)

【化23】



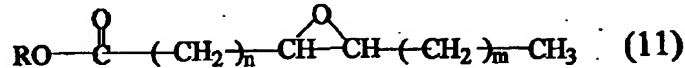
(m, nは1以上の整数)

で示される構造を有する。このような化合物の具体例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などが挙げられる。また、エポキシ化脂肪酸エステルとは不飽和脂肪酸アルキルエステルをエポキシ化した化合物を表\*

\*し、下記一般式(11)で示される構造を有する。

【0063】

【化24】



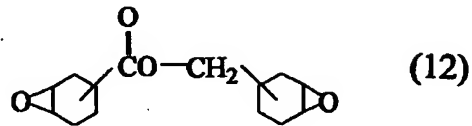
(Rはアルキル基、m, nは1以上の整数)

【0064】このような化合物の具体例として、エポキシ化ステアリン酸ブチルなどが挙げられる。また、本発明では脂肪族エポキシ化合物として、エポキシ化油脂系化合物、エポキシ化脂肪酸エステルの他に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ポリエチレングリコール400ジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシブタノール等も使用することができる。芳香族エポキシ化合物、あるいは、複素環式エポキシ化合物としてはフェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアレート等を挙げることができる。

【0065】これらエポキシ化合物の中で、本発明においては、取り扱い性に優れ、かつ溶融混練に耐え得る熱安定性を有し、かつ、低粘度、低揮発性であるものが好ましく、特に好ましいものは脂環式のエポキシ化合物である。本発明において特に好ましく用いることができる脂環式エポキシ化合物は、脂環式エポキシ構造単位がジオキサン構造単位やカルボキシル基構造単位等の結合単位で結合した化合物であり、2-(3, 4-エポキシシクロアルキル)-5-5'-スビロー(3, 4-エポキシ)シクロアルキル-m-ジオキサン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5-5'-スビロー(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン(商品名 ERL-4234 ユニオンカーバイド社製)、あるいは、式(12)で表される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3-4-エポキシシクロヘキサンカルボキレート(商品名 ERL-4221 ユニオンカーバイド社製)、

※【0066】

【化25】



【0067】さらに、ユニオンカーバイド社から商品名 ERL-4299、あるいは ERL-4206 として工業的に入手することができる脂肪族環状エポキシ化合物をその例として挙げるることができる。これら具体例の中でも、ERL-4221は優れた熱安定性を有し、低粘度、低揮発性であって、さらに、高反応のエポキシ基を多量に含むので、特に好ましく使用される。エポキシ化合物(F)の配合量は、(A)~(C)成分の合計100重量部に対して、成分は0.001~5重量部の範囲であり、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~2重量部、特に好ましくは0.01~1重量部である。0.001重量部未満では物性の低下を抑える効果が不十分である場合が多く、一方、5重量部を超えると難燃効果や樹脂組成物とした場合の耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0068】本発明の成形体を形成するための樹脂組成物を製造する方法は、従来から公知の方法で行うことが出来、特に限定されない。例えば、各成分をヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ターンブルミキサー、リボンブレンダー等で均一に混合(ドライブレンド)した後、単軸押出機や二軸押出機、バンバリーミキサー等で溶融混練する方法等がある。しかし、フッ素系樹脂の滴下防止の効果を得られ易くするために、ドラムブレンダー

一等の緩やかな混合機によるドライブレンドや溶融した樹脂組成物へのフッ素系樹脂の配合が好ましい。また、その際、本発明の趣旨を妨げない範囲で、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、フィラー等の添加剤を加えることは任意である。

【0069】

【発明の実施の形態】本発明の実施例における測定方法は以下の通りである。

(1) MFR

ASTM D1238に従って、温度220℃、荷重10kgで測定した。

単位：g/10分

(2) Izod衝撃強度

ASTM D256に従って、射出成形された1/8インチ厚さの試験片を用いてノッチ付きで測定した。測定にあたっては、23℃、-10℃、-20℃、-30℃、湿度は全て50%RHに保たれた恒温槽に試験片を2時間以上静置した後、素早く測定した。

単位：kg・cm/cm

【0070】(3) 難燃性

UL94規格5VB燃焼試験（厚み1/10インチ）に基づく試験により測定した。適合を○で示し、不適合を×で示す。

(4) 耐加水分解性特性

1/8インチ厚短冊片を60℃、85RH%の雰囲気中に300時間保存し、アイゾット衝撃強度を評価した。

(5) 分岐量の測定

芳香族ポリカーボネート55mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解した後、5規定の水酸化カリウムメタノール溶液を0.5ml添加し、室温で2時間攪拌して完全に加水分解した。

【0071】その後、濃塩酸0.3mlを加え、逆相液体クロマトグラフィーで測定した。逆相液体クロマトグラフィーは、UV検知器として991L型機（米国、ウォーターズ社製）、Inertsil ODS-3カラム（ジーエルサイエンス社製）、溶解液としてメタノールと0.1%リン酸水溶液からなる混合溶解液を用い、カラム温度25℃、メタノール/0.1%リン酸水溶液比率を20/80からスタートし、100/0までグラジェントする条件下で測定し、検出は波長300nmのUV検出器を用いて行い、標準物質の吸光係数から定量した。（標準物質としては、(1')～(3')の構造単位を加水分解した構造に相当するヒドロキシ化合物を用いた。）分岐の量は、繰返し単位式(1')のモル量に対する、式(2')と(3')の合計量を示す。

【0072】以下に実施例に用いる配合剤を説明する。なお、部数は重量部とする。

(PC-1)

溶融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

Mw=14,500、フェノール性末端基比率=33%  
分岐の量=0.09モル%

アルカリ金属含有量=65ppb

(PC-2)

溶融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

Mw=25,000、フェノール性末端基比率=23%  
分岐の量=0.10モル%

アルカリ金属含有量=70ppb

【0073】(PC-3)

溶融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネートでCD-Rを成形し、その成形片及びスプールを粉砕したもの

Mw=14,200、フェノール性末端基比率=33%  
分岐の量=0.09モル%

アルカリ金属含有量=65ppb

【0074】(PC-4)

ホスゲン法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

20 Mw=15,000、フェノール性末端基比率=2%  
分岐の量=検出されず

アルカリ金属含有量=690ppb

(PC-5)

ホスゲン法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

Mw=25,000、フェノール性末端基比率=2%  
分岐の量=検出されず

アルカリ金属含有量=720ppb

【0075】(グラフトゴム樹脂-1)

40 アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)

ABSレジジン RC (三菱レーヨン社製)

(グラフトゴム樹脂-2)

メチルメタクリレート-スチレン-ブタジエン共重合体(MBS)

メタブレン C-233A (三菱レーヨン社製)

(グラフトゴム樹脂-3)

メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-ジメチルシロキサン共重合体

40 メタブレン S-2001 (三菱レーヨン社製)

【0076】(重合体-1)

ブチルアクリレート-アクリロニトリル-スチレン共重合体

スタイラック-AS T8704 (旭化成工業社製)

ブチルアクリレート含有量10重量%

(重合体-2)

アクリロニトリル-スチレン共重合体

スタイラック-AS T8801 (旭化成工業社製)

(難燃剤-1)

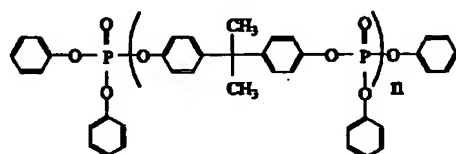
50 縮合リン酸エステル系難燃剤

CR-741 (大八化学工業社製)

nが1.15の下記式で表されるオリゴマー系有機リン化合物。

【0077】

【化26】



【0078】(フッ素系樹脂)

テフロン30J (三井デュボンフロロケミカル社製)

(エポキシ化合物-1)

脂環式エポキシ化合物

ERL-4221 (ユニオンカーバイド日本(株)製)

(エポキシ化合物-2)

脂肪族エポキシ化合物

EP-17 (旭電化工業(株)製)

(エポキシ化合物-3)

エポキシ化油脂系化合物

カボックスS6 (花王(株)社製)

【0079】

【実施例及び比較例】表1~3記載の配合でポリカーボネート樹脂、ビニル化合物重合体、フッ素系樹脂、エポキシ化合物をドラムブレンダーで2分間ドライブレンドした後、グラフトゴム樹脂を加え、さらに3分間ドライブレンドし、シリンダー温度を250℃に設定した2軸押出機(ZSK-25、W&P社製)で、回転数300rpmで熔融混練し、押出機の途中から難燃剤をポンプで圧入し、造粒し、ペレットを得た。

- 【0080】得られたペレットを乾燥し、シリンダー温度240℃、金型温度60℃、スクリー回転数80rpm、射出速度50mm/分、射出保圧時間10秒、冷却時間15秒に設定された射出成型機(オートショット50D、ファナック社製)で成形し、Izod衝撃強度評価用試験片形状成形体と、燃焼試験用試験片形状成形体、光沢度測定用平板を得た。評価結果を表1~3及び図1~2に示す。図からわかるように、特定のポリカーボネート樹脂を使用した組成物は、衝撃強度の著しい低下が-20℃と-30℃の間で生じているのに対して、通常のポリカーボネート樹脂を使用した組成物は、衝撃強度の著しい低下が-10℃と-20℃の間で生じており、本発明が低温時の衝撃強度の低下が小さいことを示している。

【0081】

【表1】

27

28

| 成分    | 配合                    | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 成分(A) | PC-1                  | 42.5 |      | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5  |
|       | PC-2                  | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5 | 42.5  |
|       | PC-3                  |      | 42.5 |      |      |      |      |      |      |      |       |
|       | PC-4                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|       | PC-5                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|       | PC-6                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 成分(B) | グラフトゴム樹脂-1            | 10   | 10   | 7    | 7    | 7    | 10   | 7    | 7    | 7    | 7     |
|       | グラフトゴム樹脂-2            |      |      | 3    |      |      |      | 3    |      |      | 3     |
|       | グラフトゴム樹脂-3            |      |      |      | 3    | 3    |      |      | 3    | 3    |       |
| 成分(C) | 重合体-1                 | 5    | 5    | 5    | 5    |      | 5    | 5    | 5    |      | 5     |
|       | 重合体-2                 |      |      |      |      | 5    |      |      |      | 5    |       |
| 成分(D) | 潤滑剤                   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   | 13    |
| 成分(E) | PTFE                  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5   |
| 成分(F) | エポキシ化合物-1             |      |      |      |      |      | 0.1  | 0.1  | 0.1  |      | 0.1   |
|       | エポキシ化合物-2             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|       | エポキシ化合物-3             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 評価結果  |                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|       | 23℃ Iodol耐摩強度         | 42   | 40   | 55   | 58   | 56   | 48   | 58   | 59   | 59   | 58    |
|       | -10℃ Iodol耐摩強度        | 35   | 34   | 45   | 46   | 44   | 38   | 47   | 47   | 48   | 46    |
|       | -20℃ Iodol耐摩強度        | 29   | 27   | 35   | 36   | 32   | 29   | 35   | 37   | 38   | 36    |
|       | -30℃ Iodol耐摩強度        | 15   | 14   | 20   | 20   | 18   | 16   | 22   | 21   | 24   | 22    |
|       | 耐加水分解性(23℃ Iodol耐摩強度) | 31   | 29   | 41   | 43   | 42   | 38   | 55   | 56   | 56   | 55    |
|       | 耐水性                   | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB   |
|       | MI(g/10min)           | 50   | 51   | 48   | 49   | 50   | 47   | 45   | 47   | 45   | 45    |

【0082】

\* \* 【表2】

| 配合    |                      | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 |
|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 成分(A) | PC-1                 | 42.5  | 42.5  |       | 42.5  | 42.5  |       |       |
|       | PC-2                 | 42.5  |       | 42.5  | 42.5  |       | 42.5  | 42.5  |
|       | PC-3                 |       |       |       |       |       | 42.5  | 42.5  |
|       | PC-4                 |       |       | 42.5  |       |       |       |       |
|       | PC-5                 |       | 42.5  |       |       |       |       |       |
|       | PC-6                 |       |       |       |       |       |       |       |
| 成分(B) | グラフトゴム樹脂-1           | 7     | 10    | 10    |       |       | 7     | 7     |
|       | グラフトゴム樹脂-2           | 3     |       |       | 7     |       | 3     |       |
|       | グラフトゴム樹脂-3           |       |       |       |       | 7     |       | 3     |
| 成分(C) | 重合体-1                | 5     | 5     | 5     | 8     | 8     | 5     |       |
|       | 重合体-2                |       |       |       |       |       |       | 5     |
| 成分(D) | 難燃剤                  | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    | 13    |
| 成分(E) | PTFE                 | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 成分(F) | エポキシ化合物-1            |       |       |       |       |       |       |       |
|       | エポキシ化合物-2            |       |       |       |       |       |       |       |
|       | エポキシ化合物-3            | 0.1   |       |       |       |       |       |       |
| 評価結果  |                      |       |       |       |       |       |       |       |
|       | 23℃ Izod衝撃強度         | 58    | 40    | 41    | 54    | 55    | 53    | 54    |
|       | -10℃ Izod衝撃強度        | 44    | 31    | 33    | 42    | 43    | 42    | 41    |
|       | -20℃ Izod衝撃強度        | 33    | 27    | 28    | 33    | 34    | 31    | 30    |
|       | -30℃ Izod衝撃強度        | 22    | 16    | 15    | 21    | 21    | 23    | 20    |
|       | 耐加水分解試験後23℃ Izod衝撃強度 | 54    | 29    | 30    | 40    | 41    | 42    | 41    |
|       | 難燃性                  | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   | 5VB   |
|       | MII(g/10min)         | 46    | 49    | 50    | 50    | 52    | 45    | 48    |

【0083】

\* \* 【表3】

| 配合    |                      | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|-------|----------------------|------|------|------|------|------|
| 成分(A) | PC-1                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-2                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-3                 |      |      |      |      |      |
|       | PC-4                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 |      |      |
|       | PC-5                 | 42.5 | 42.5 | 42.5 |      |      |
|       | PC-6                 |      |      |      | 85   | 85   |
| 成分(B) | グラフトゴム樹脂-1           | 10   | 7    | 7    | 10   | 7    |
|       | グラフトゴム樹脂-2           |      | 3    |      |      | 3    |
|       | グラフトゴム樹脂-3           |      |      | 3    |      |      |
| 成分(C) | 重合体-1                | 5    | 5    |      | 5    | 5    |
|       | 重合体-2                |      |      | 5    |      |      |
| 成分(D) | 難燃剤                  | 13   | 13   | 13   | 13   | 13   |
| 成分(E) | PTFE                 | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 成分(F) | エポキシ化合物-1            |      |      |      |      |      |
|       | エポキシ化合物-2            |      |      |      |      |      |
|       | エポキシ化合物-3            |      |      |      |      |      |
| 評価結果  |                      |      |      |      |      |      |
|       | 23℃ Izod衝撃強度         | 41   | 53   | 54   | 42   | 53   |
|       | -10℃ Izod衝撃強度        | 27   | 42   | 44   | 25   | 45   |
|       | -20℃ Izod衝撃強度        | 15   | 22   | 21   | 16   | 23   |
|       | -30℃ Izod衝撃強度        | 12   | 20   | 19   | 13   | 18   |
|       | 耐加水分解試験後23℃ Izod衝撃強度 | 19   | 27   | 29   | 19   | 27   |
|       | 難燃性                  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  | 5VB  |
|       | MII(g/10min)         | 47   | 46   | 49   | 46   | 46   |

【0084】

【発明の効果】本発明の効果は、優れた溶融流動性、耐衝撃強度、低温耐衝撃強度及び耐加水分解性を有する芳香族ポリカーボネート/グラフトゴム樹脂アロイを得ることが出来る。

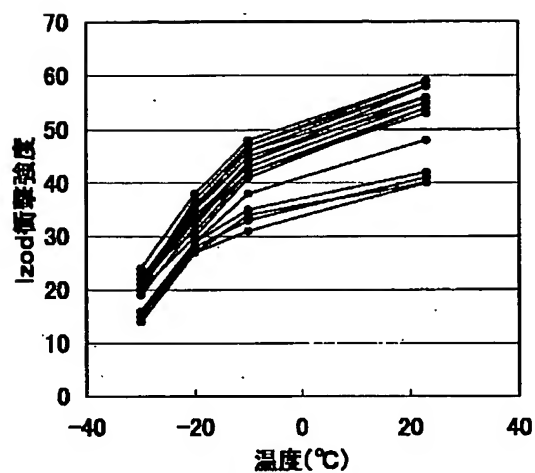
※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の測定時の温度とIzod衝撃強度の関係。

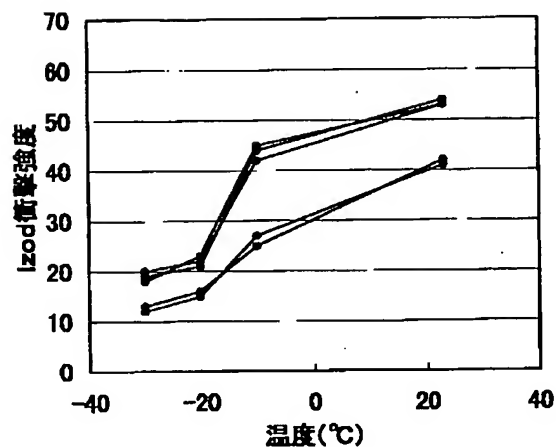
【図2】本発明比較例の測定時の温度とIzod衝撃強度の関係。

※

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマート' (参考)

C 0 8 L 55/02

C 0 8 L 55/02

101/00

101/00

/(C 0 8 L 69/00

(C 0 8 L 69/00

51:04

51:04

101:00

101:00

27:12)

27:12)

F ターム (参考) 4F301 AA05 AA24 AA26 CA04 CA09

CA36 CA72

4J002 BC034 BD135 BD155 BG044

BG104 BH024 BN143 BN163

BN173 CD015 CD025 CD165

CG011 CG012 CG021 CG022

DA016 DA026 DA056 DE076

DE096 DE106 DE126 DE146

DH026 DJ016 DL006 EB046

EB136 EL027 EU026 EU186

EW046 EW056 EW146 FA046